

DEC 12 1928

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

50. Band, 4./5. Heft

(Mit 17 Textfiguren)

(Ausgegeben im Oktober 1928)



Leipzig 1928

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.,
Wien und Leipzig

INHALT

	Seite
Pollak J. und Meissner F. v., Über die Konstitution der Disulfosäuren des Metaxylols. (Mit 1 Textfigur)	237
Pollak J. und Riesz E., Über Oxythiophenole. I.	251
Riesz E., Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte des 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyl-sulfids und -disulfids	263
Emich F., Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten (I. Mitteilung). (Mit 11 Textfiguren)	269
Brunner O., Zur Kenntnis der Amyrine I.	284
Hölzl F., Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen (IV. Mitteilung). (Mit 5 Textfiguren)	291
Pollak J. und Gebauer-Fülnegg E., Zur Kenntnis der Kuppelungsreaktionen	310
Gebauer-Fülnegg E., Stevens W. H. und Krug E., Zur Kenntnis der Schwefelsäureester der Kohlehydrate	324
Riesz E., Berndt F. und Hltschmann G., Zur Kenntnis der Phenol- und Kresolsulfochloride	328
Riesz E. und Pilpel F., Zur Konstitutionsermittlung der Kresoldisulfochloride	335
Späth E. und Kruta E., Über die Synthese von berberinartigen Basen aus Verbindungen vom Typus des Tetrahydropapaverins	341
Späth E. und Breusch F., Über die elektrolytische Reduktion von zyklischen Säureimiden zu hydrierten zyklischen Basen	349
Sigmund F. und Haas F., Über die Reduktion der sekundären Hydroxylgruppe in der Ricinolsäure.	357

Über die Konstitution der Disulfosäuren des Metaxylols

Von

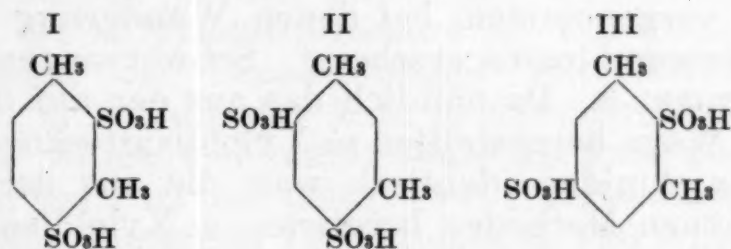
Jakob Pollak und Franz v. Meissner

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung vom 5. Juli 1928)

In der Literatur findet man drei Disulfosäuren des *m*-Xylols erwähnt. Es sind dies die 1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfosäure (I), die 1,3-Dimethylbenzol-4,6-disulfosäure (II) und die 1,3-Dimethylbenzol-2,5-disulfosäure (III).



Die bei den meisten Sulfurierungen ausschließlich oder als Hauptprodukt entstehende *m*-Xylol-disulfosäure A, welche zuerst von Wischin¹ dargestellt wurde und welcher dieser sowie Pfannenstill² die Konstitution I, J. Pollak und O. Lustig³ dagegen ebenso wie Holleman und Choufoer⁴ die Konstitution II zuschreiben, ist bisher auf folgenden Wegen hergestellt worden: Von Wischin aus *m*-Xylol mittels rauchender Schwefelsäure, von Pfannenstill aus dem Natriumsalz der *m*-Xylol-4-sulfosäure mittels Chlorsulfonsäure sowie aus dem Natriumsalz der *m*-Xylol-2-sulfosäure mittels Chlorsulfonsäure als Hauptprodukt (neben einer zweiten *m*-Xyloldisulfosäure mit flüssigem Chlorid), von Pollak und Lustig (als Sulfochlorid) aus *m*-Xylol mittels Chlorsulfonsäure sowie aus 6-Nitro-*m*-xylol-4-sulfosäure, von Holleman und Choufoer aus Nitro-*m*-xylol auf einem dem Pollak-Lustigschen analogen Wege. Wischin gab ferner an, daß er die besprochene *m*-Xyloldisulfosäure auch aus 6-Brom-*m*-xylol-2,4-disulfosäure durch Entbromieren erhielt. Die auf diesen verschiedenen Wegen dargestellten *m*-Xyloldisulfosäuren A lieferten Chloride mit Schmelzpunkten zwischen 128 und 131° und Amide mit Schmelzpunkten zwischen 248 und

¹ Ber. 23, 3113 (1890).

² Diss. Lund, 1894, Ber. 27, R., 888 (1894).

³ Ann. 433, 191 (1923).

⁴ Kon. Akad. Amsterd. 33, 307 (1924).

249°. Die Identität dieser Derivate wurde in den meisten Fällen durch Mischschmelzpunkte erhärtet.

Für die Annahme, daß in der *m*-Xyloldisulfosäure A die beiden Sulfogruppen sich in der Stellung 2,4 befinden, sprechen nach Wischin: 1. die Entstehung von flüssigem 2,4-Dichlor-*m*-xylol durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohre, 2. die Kalischmelze, bei welcher ein 2,4-Dioxy-*m*-xylol entstand, das später auch von Pfannenstill erhalten wurde, 3. die Entstehung des Amids der *m*-Xyloldisulfosäure A auf dem Wischinschen Wege aus 6-Brom-*m*-xylol-2,4-disulfosäure.

Die Zuverlässigkeit einer Kalischmelze als Konstitutionsbeweis bezweifelt bereits Wischin in der erwähnten Arbeit; übrigens erscheint die 2,4-Stellung der Hydroxylgruppen in dem erhaltenen Dioxy-*m*-xylol wohl nicht ganz sicher. Die Überführung der *m*-Xyloldisulfosäure in Dichlor-*m*-xylol wurde gleichfalls, wie bereits Pollak und Lustig betonten, unter Bedingungen vorgenommen, bei denen Wanderung der Chloratome nicht ausgeschlossen erscheint. Schwerwiegend war also nur das Argument 3. Da nämlich das aus der auf dem zuletzt besprochenen Wege hergestellten *m*-Xyloldisulfosäure erhaltene Amid mit den Amiden identisch war, die aus der nach den oben besprochenen Methoden bereiteten *m*-Xyloldisulfosäure A erhalten worden waren, müßte dieser Säure tatsächlich die Stellung 2,4 der Sulfogruppen zugeschrieben werden, falls man nicht eine Umlagerung annehmen will. Diese konnte zunächst bereits bei der Sulfurierung eingetreten sein, indem eine Sulfogruppe mit dem Brom Platz gewechselt hatte. Dies ist jedoch, wie gleich hier bemerkt werden soll, nicht der Fall, da die bei der Wischinschen Reaktion erhaltene Monobrom-*m*-xylol-disulfosäure durch Abspaltung der Sulfogruppen in das als Ausgangsprodukt verwendete 6-Brom-*m*-xylol rückverwandelt werden konnte.

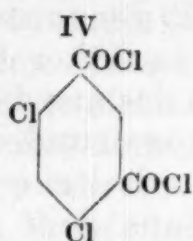
Pfannenstill schließt auf die 2,4-Stellung der Sulfogruppen in der im vorstehenden besprochenen *m*-Xyloldisulfosäure A ferner noch aus dem Umstande, daß genannte Säure sowohl aus der *m*-Xylol-4-disulfosäure als auch aus der *m*-Xylol-2-disulfosäure entsteht, in letzterem Falle neben einer zweiten *m*-Xyloldisulfosäure, der er die Stellung 2,5 der Sulfogruppen zuschreibt.

Für die Stellung 4,6 der Sulfogruppen der *m*-Xyloldisulfosäure A sprechen zunächst die von Pollak und B. Schadler⁵ bei den beiden Dimethylmercapto-*m*-xylolen gemachten Beobachtungen, ferner die Tatsache, daß Pollak und Schadler das aus der *m*-Xyloldisulfosäure erhaltene feste Chlorid mittels Thionylchlorids in Dichlorisophthalsäurechlorid überführen konnten, welches dann von Pollak und Z. Rudich⁶ mit

⁵ Monatsh. f. Ch. 39, 131 (1918).

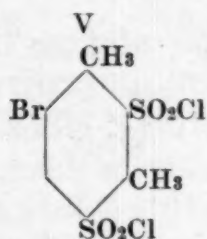
⁶ Monatsh. f. Ch. 43, 209 (1922).

dem Chlorid der von Claus und Burstert⁷ dargestellten Dichlorisophthalsäure (IV) identifiziert wurde, deren Konsti-



tution bereits von Claus und Runschke⁸ einwandfrei ermittelt worden war. Pollak und Lustig stellten dann in Übereinstimmung mit dem Befunde der Thionylchlorid-Einwirkung die *m*-Xyloldisulfosäure A, bzw. ihr Chlorid außer aus *m*-Xylol mittels Chlorsulfonsäure auch aus 6-Nitro-*m*-xylol-4-sulfosäure nach der Reduktion mit Hilfe des Leuckartschen Verfahrens dar und bewiesen dadurch (falls nicht eine bei dieser Reaktion außerordentlich unwahrscheinliche Umlagerung angenommen werden sollte) die 4,6-Stellung der Sulfogruppen in der *m*-Xyloldisulfosäure A. Für diese Konstitution sprechen auch die Beobachtungen von Holleman und Choufoer (l. c.), die das feste *m*-Xyloldisulfochlorid sowohl aus *m*-Xylol mittels Chlorsulfonsäure als auch nach einem mit dem zweiten von Pollak und Lustig verwendeten, im wesentlichen übereinstimmenden Verfahren (s. S. 240) erhielten und feststellten, daß die nach beiden Methoden bereiteten Chloride das gleiche Disaccharin lieferten.

Durch die im vorstehenden besprochenen Versuche sowie durch die in vorliegender Arbeit bewerkstelligte Überführung der dem festen *m*-Xyloldisulfochlorid zugrunde liegenden Säure in das feste 4,6-Dibrom-*m*-xylol, ferner durch die Beobachtung, daß dieses Chlorid im Kern nicht bromiert werden konnte — unter Annahme der von Wischin aufgestellten Formulierung wäre das von ihm auf dem umgekehrten Wege hergestellte Monobromderivat V zu erwarten gewesen —, erscheint



die 4,6-Stellung der Sulfogruppen in der *m*-Xyloldisulfosäure A einwandfrei bewiesen.

Auch der Befund von Pfannenstill, der eine Säure mit der oben angegebenen Stellung der Sulfogruppen (II) aus rohem Xylidin auf dem auf S. 240 skizzierten Wege hergestellt hat, widerspricht der Annahme der Stellung 4,6 der Sulfogruppen in der Säure A nicht. Bei der Chlorierung der aus

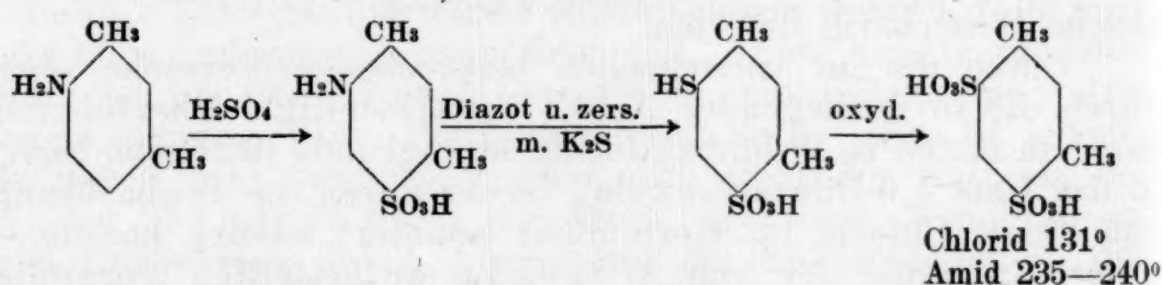
⁷ J. pr. Ch. 41, 558 (1890).

⁸ J. pr. Ch. 42, 110 (1890).

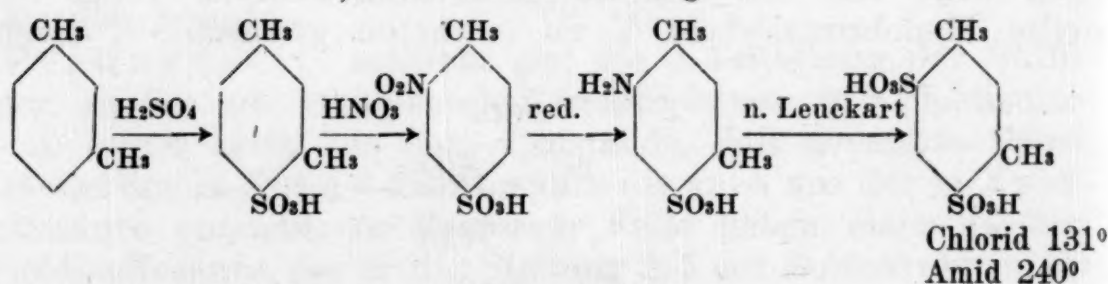
Xylidin erhaltenen, angeblich von der oben besprochenen, auch von Pfannenstill hergestellten *m*-Xyloldisulfosäure A verschiedenen Säure erhielt genannter Autor in der Hauptsache ein festes Chlorid, dessen in Äther löslicher Anteil einen F. P. von 131° hatte, während sich das aus diesem Chlorid bereitete Amid in Form kleiner, nahezu kugelrunder Kristalle vom F. P. 235—240° abschied. Das so erhaltene *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid Pfannenstill's zeigt, aus dem gleichen Lösungsmittel abgeschieden, die gleiche Kristallform wie sein angebliches *m*-Xylol-2,4-disulfochlorid und auch die Schmelzpunkte der beiden weichen voneinander kaum ab. Leider liegt kein Mischschmelzpunkt — die Bedeutung eines solchen war zu jener Zeit noch nicht bekannt⁹ — der beiden Disulfochloride vor. Betreffs des Amids wäre auf den unscharfen Schmelzpunkt zu verweisen.

Es ist naheliegend, anzunehmen, daß die 4,6-, bzw. 2,4-Disulfosäure Pfannenstill's untereinander identisch sind und daß seine (aus rohem Xylidin bereitete) *m*-Xylol-4,6-disulfosäure lediglich noch Verunreinigungen enthielt. Für diese Folgerung spricht auch die Analogie der besprochenen Darstellung mit den von Pollak und Lustig, bzw. Holleman und Choufoer angewendeten Verfahren, nach denen, wie gezeigt, das *m*-Xyloldisulfochlorid A erhalten wurde.

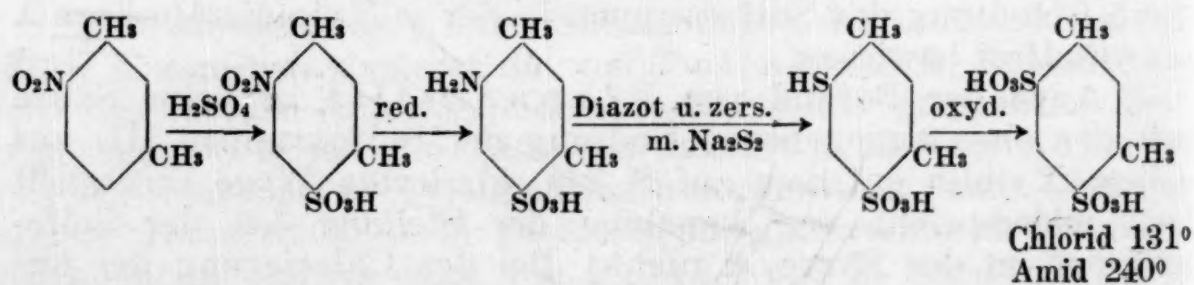
a) Pfannenstill



b) Pollak und Lustig



c) Holleman und Choufoer



⁹ s. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, IV. Aufl., Seite 57.

Die *m*-Xyloldisulfosäure mit der angeblichen 2,5-Stellung der Sulfogruppen (Formel III) erhielt P f a n n e n s t i l l mittels Chlorsulfonsäure aus dem Natriumsalz seiner *m*-Xylol-2-sulfosäure, welche er aus den Mutterlaugen der bei der Sulfurierung von *m*-Xylol mit Schwefelsäure entstehenden *m*-Xylol-4-sulfosäure isoliert hatte. Bei der Chlorierung dieser Disulfosäure entstand ein Gemenge von zwei Chloriden, einem festen, das sich als identisch mit W i s c h i n s *m*-Xyloldisulfochlorid erwies, und einem flüssigen, das nur unter größten Schwierigkeiten zum Kristallisieren zu bringen war und dann einen F. P. von ca. 85° hatte. Das diesem neuen *m*-Xyloldisulfochlorid entsprechende Disulfamid kristallisierte in kleinen, feinen Nadeln vom F. P. 230°. P f a n n e n s t i l l stellte in seiner Dissertation die Unterschiede zwischen seiner 2,4- und 2,5-Säure wie folgt zusammen:

2,4-Säure: Chlorid ziemlich schwer löslich in Äther, F. P. 129°, Amid kristallisiert in langen Nadeln, F. P. 248°.

2,5-Säure: Chlorid ziemlich leicht löslich in Äther, F. P. ca. 85°, erstarrt nur schwierig, Amid kristallisiert in kleinen, nahezu mikroskopischen Nadeln, nicht so schwer löslich in Wasser wie das obige, F. P. 230°.

Auch H o l l e m a n und C h o u f o e r erhielten bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *m*-Xylol-2-sulfosäure neben dem festen ein flüssiges Disulfochlorid und aus letzterem ein Amid vom F. P. 220°.

In dem neuen Beilstein (4. Auflage) ist die *m*-Xylol-2,5-disulfosäure nicht mehr aufgenommen, es scheint, daß an ihrer Existenz aus dem Grunde gezweifelt wurde, weil M o o d y ¹⁰ das Amid (F. P. 95°) der bei der Darstellung dieser Säure als Ausgangsmaterial dienenden *m*-Xylol-2-sulfosäure J a c o b s e n s ¹¹ für „kein Derivat des *m*-Xylols, sondern als ein Gemenge, das eine beträchtliche Menge von *p*-Xylolsulfamid enthält“, erklärte.

In vorliegender Arbeit wurde das flüssige *m*-Xyloldisulfochlorid zunächst bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf das Natriumsalz der reinen *m*-Xylol-2-sulfosäure erhalten, allerdings nur als Bruchteil des gleichzeitig entstehenden festen *m*-Xyloldisulfochlorids. Die *m*-Xylol-2-sulfosäure wurde ihrerseits durch Sulfurierung von 4,6-Dibrom-*m*-xylol und darauffolgende Entbromierung der so entstandenen 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfosäure hergestellt ¹², also auf dem auch von M o o d y anerkannten Wege. Dieselbe *m*-Xylol-2-sulfosäure war, wie im Verlaufe der vorliegenden Arbeit gezeigt werden konnte, tatsächlich auch in den Mutterlaugen des bei der Sulfurierung von *m*-Xylol bereits von P o l l a k und L u s t i g erhaltenen *m*-Xylol-4-sulfosauren

¹⁰ Chem. News. 58, 21 (1888).

¹¹ Ber. 11, 17 (1878).

¹² s. J a c o b s e n und W e i n b e r g, Ber. 11, 1535 (1878), ferner M o o d y, l. c.

Natriums enthalten, da die genannten Autoren bereits seinerzeit aus diesen Mutterlaugen eine Fraktion isolieren und in ein Amid überführen konnten, welches letzteres bei neuerlicher Untersuchung mit dem Amide der auf dem oben beschriebenen Wege hergestellten Säure durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Die oben besprochenen Beobachtungen beweisen die Existenz der zweiten (ein flüssiges Chlorid liefernden) *m*-Xyloldisulfosäure Pfannenstills sowie ihre Zugehörigkeit zum *m*-Xylol, nicht aber die Stellung der Sulfogruppen in derselben. Seine Schlußfolgerung, daß der Disulfosäure, die aus beiden Monosulfosäuren entsteht, die Stellung 2,4 und folglich der lediglich aus der 2-Monosulfosäure entstehenden die Stellung 2,5 zukommen muß, wurde bereits von Holleman und Choufoer bestritten, indem sie das Chlorid der aus der 2-Sulfosäure (durch Umlagerung) als Hauptprodukt erhaltenen Disulfosäure als 4,6-Disulfochlorid erkannten und dem als Nebenprodukt sich bildenden flüssigen Disulfochlorid die jetzt freigewordene Formel eines *m*-Xylol-2,4-disulfochlorids zuschrieben. Da die Provenienz der von ihnen in die beiden Disulfochloride übergeführten *m*-Xylol-2-sulfosäure nicht angegeben wird, so erscheint ihre Schlußfolgerung bezüglich der Umlagerung nicht absolut stringent, denn die Entstehung der 4,6-Disulfosäure aus einer aus den Mutterlaugen der 4-Monosulfosäure stammenden (folglich immer mit 4-Monosulfosäure verunreinigten) 2-Sulfosäure wäre auch ohne Umlagerung denkbar.

Beweiskräftig erscheint dagegen die in vorliegender Arbeit gemachte, vorher angeführte Beobachtung, daß aus reiner, durch Entbromierung von 6-Brom-*m*-xylol-2,4-disulfosäure erhaltener *m*-Xylol-2-sulfosäure neben einer zweiten auch die 4,6-Disulfosäure entsteht.

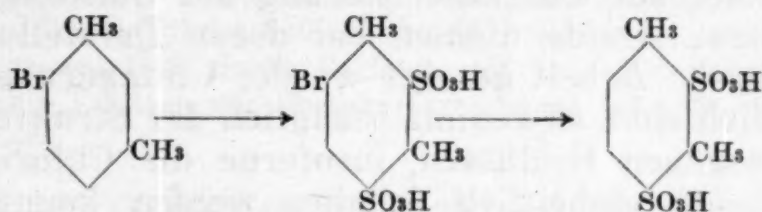
Die von Moody (l. c.) bereits festgestellte Umlagerung der *m*-Xylol-2-sulfosäure in die 4-Säure wurde in vorliegender Arbeit ebenfalls beobachtet, indem die aus reinem *m*-Xylol-2-sulfamid durch Verseifung erhaltene Säure bei neuerlichem Chlorieren und Amidieren neben dem 2- auch das 4-Sulfamid lieferte.

Die Umwandlung der 2-Sulfosäure in die 4-Sulfosäure stellt wahrscheinlich einen Weg dar, auf welchem aus der 2-Sulfosäure bei weiterer Sulfurierung mittels Chlorsulfonsäure bei 140°, wie sie Pfannenstill ausgeführt hat, die *m*-Xylol-4,6-disulfosäure neben der zweiten, das ölige Chlorid liefernden Disulfosäure entsteht.

Die bereits von Holleman und Choufoer angenommene Konstitution dieser zweiten *m*-Xyloldisulfosäure ergibt sich aus der Tatsache, daß sie, analog behandelt, wie dies vorher bei der *m*-Xyloldisulfosäure A besprochen wurde, das flüssige 2,4-Dibrom-*m*-xylol lieferte.

Einen weiteren, für die Umlagerung in Betracht kommenden Weg ergibt die Beobachtung, daß aus reinem, schmelzpunktskonstanten *m*-Xylol-2,4-disulfamid durch Verseifen bereitete *m*-Xylol-2,4-disulfosäure, neuerlich chloriert, beide isomere Disulfochloride lieferte.

Die angeführten Beobachtungen ermöglichten es, die Entstehung der *m*-Xyloldisulfosäure A oder richtiger gesagt diejenige ihres Chlorids, bzw. Amids nach dem Wischinschen Wege (3) aufzuklären. Bei der Wischinschen Reaktion:



entsteht wahrscheinlich in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Annahme Wischins die *m*-Xylol-2,4-disulfosäure. Das zu deren Charakterisierung von ihm dargestellte Amid kommt jedoch zweifellos bereits der infolge Umlagerung entstandenen *m*-Xylol-4,6-disulfosäure zu. Bei der Chlorierung der nach dem Wischinschen Wege (3) bereiteten *m*-Xyloldisulfosäure konnte im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung neben dem bereits von Wischin auf diesem Wege erhaltenen festen 4,6-Disulfochlorid auch das (offenbar der primär entstandenen Disulfosäure zukommende) ölige Disulfochlorid gefaßt werden, dessen Identität mit dem aus der *m*-Xylol-2-sulfosäure erhaltenen öligen Disulfochlorid durch den Mischschmelzpunkt der Amide festgestellt wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß von den eingangs erwähnten drei Disulfosäuren des *m*-Xylols nur zwei (I und II) sichergestellt erscheinen.

Die Formel I, die durch Überführung der Disulfosäure in das 4,6-Dibrom-*m*-xylol neuerlich gestützt wurde, kommt der von Pfannenstill aus Xylidin (Verfahren a), bzw. der von Pollak und Lustig (Verfahren b) sowie der von Holleman und Choufoer (Verfahren c) dargestellten Disulfosäure A zu, ebenso auch dem Einwirkungsprodukte von rauchender Schwefelsäure, bzw. Chlorsulfonsäure auf *m*-Xylol sowie der aus *m*-Xylol-4-sulfosäure mittels Chlorsulfonsäure hergestellten Disulfosäure A und dem Hauptprodukte bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *m*-Xylol-2-sulfosäure.

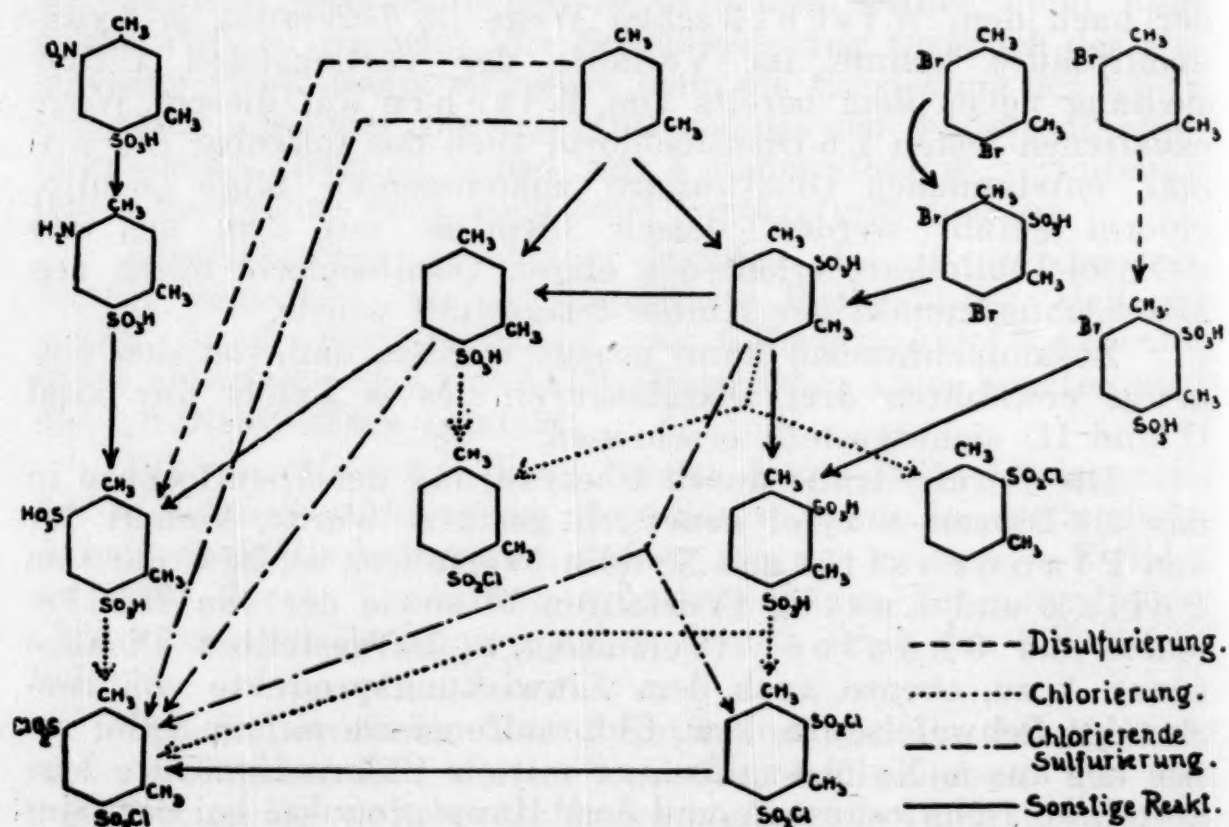
Die Formel II, die durch Überführung der Disulfosäure in das 2,4-Dibrom-*m*-xylol festgestellt wurde, gebührt der von Pfannenstill bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *m*-Xylol-2-sulfosäure als Nebenprodukt erhaltenen Disulfosäure B. Ferner dürfte die bei der Wischinschen Reaktion nach dem Entbromieren verbleibende *m*-Xyloldisulfosäure auch diese Struktur besitzen. Bei der zu ihrer Charakterisierung

notwendigen Überführung in das Amid entsteht allerdings infolge Umlagerung größtenteils das Derivat der *m*-Xyloldisulfosäure A von der Formel I. Eine derartige Umlagerung wurde auch bei der Überführung der *m*-Xyloldisulfosäure B von der Formel II in das Amid beobachtet.

Die derzeit bezweifelte Bildung von *m*-Xylol-2-sulfosäure bei der Sulfurierung von *m*-Xylol wurde sichergestellt, ferner festgestellt, daß die genannte Säure bei der Chlorierung teilweise in das *m*-Xylol-4-sulfochlorid übergeht.

Da bisher zur Charakterisierung der Sulfosäuren nur die Chloride, bzw. Amide dienen, bei deren Darstellung, wie im Verlaufe dieser Arbeit gezeigt wurde, Umlagerungen vielfach unvermeidlich sind, so kommt bezüglich der Struktur der freien Säuren gezogenen Schlüssen, insofern die Chloride nicht in guter Ausbeute einheitlich erhalten werden konnten, ein gewisser Grad der Unsicherheit zu. Versuche, die Sulfosäuren durch Derivate zu charakterisieren, bei deren Darstellung keine Umlagerung zu befürchten ist, sind im Gange.

Die meisten der im vorstehenden besprochenen Reaktionen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.



Versuchsteil.

1. *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid.

Für die im folgenden beschriebenen Zwecke wurde das *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid entweder aus *m*-Xylol (Kahlbaum) oder aus dem entsprechend gereinigten Natriumsalz der *m*-Xylol-4-sulfosäure (s. S. 246) durch Eintragen in die siebenfache Menge Chlorsulfonsäure, fünfstündiges Erhitzen auf 150–160°,

Ausgießen auf Eis, Absaugen, Trocknen auf Ton, Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff und Umkristallisieren aus Benzin hergestellt¹³. F. P. 127—128°. Aus den Mutterlaugen des aus *m*-Xylol-4-sulfosäure erhaltenen Disulfochlorids konnten keinerlei organische Nebenprodukte erhalten werden.

Bei Behandlung von *m*-Xylol mit rauchender 50% iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade während vier Stunden, weiterer Aufarbeitung und Chlorierung der so erhaltenen Disulfosäure auf dem gewöhnlichen Wege wurden neben den Kristallen des festen Disulfochlorids Spuren eines zähflüssigen, lichtbraunen, in Äther leicht löslichen Öls gefunden, das ein Amid vom F. P. 134—136° lieferte. Dieses erwies sich, wie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit der betreffenden Verbindung zeigte, als das Amid der *m*-Xylol-4-sulfosäure.

Versuche, das *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid umzulagern, und zwar durch trockenes Erhitzen auf 110°, durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100° und durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 130°, fielen, wie erwartet, negativ aus.

50 g fein pulverisiertes *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid wurden in Äther gelöst, einige Kriställchen Jod zugesetzt, unter Kühlung und Schütteln tropfenweise 30 g (2 Atom + 10% Überschuß) Brom zugesetzt und unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Am zweiten und dritten Tage zeigte sich schwache Bromwasserstoffentwicklung. Nach dem Verflüchtigen des größten Teiles des Äthers kristallisierten große Prismen aus, ferner eine geringe Menge kleiner Kristalle. Erstere lieferten, aus Benzin umkristallisiert, 42 g vom F. P. 127—129°, deren Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial keine Erniedrigung zeigte. Die kleinen Kristalle, in gleicher Weise behandelt und aus Benzin mehrmals umkristallisiert, lieferten 0.4 g vom konstanten F. P. 107°, deren Mischschmelzpunkt mit dem nach Jacobsen und Weinberg¹⁴ aus 4,6-Dibrom-*m*-xylol dargestellten 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfochlorid keine Depression zeigte. Die Analyse der vakuumkonstanten Substanz lieferte gleichfalls mit obiger Formel übereinstimmende Werte.

5.032 mg : 1.025 mg H₂O, 4.892 mg CO₂.

Ber. für C₈H₇O₂SClBr₂ : H 1.95%, C 26.50%.

Gef.: H 2.28%, C 26.51%.

Das *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid erwies sich also unter diesen Bedingungen als nicht bromierbar. Die Entstehung des 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfochlorids ließe sich vielleicht, sofern nicht durch die Bromierung eine Eliminierung und Umlagerung eingetreten ist, wohl noch am ehesten aus einer Verunreinigung des verwendeten *m*-Xylol-4,6-disulfochlorids mit *m*-Xylol-2-sulfochlorid erklären.

Nach entsprechenden Vorversuchen¹⁵ wurden 20 g *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid zwecks Verseifung mit verdünntem Alkohol zur Trockene verdampft, mit 1:1 verdünnter Salzsäure aufgenommen, auf 60° erwärmt und 24 g Brom tropfenweise während

¹³ s. Pollak und Lustig, l. c.

¹⁴ Ber. 11, 1535 (1878).

¹⁵ s. Datta und Bhoomik, Journ. Am. Chem. Soc. 43, 335 (1921).

drei Stunden zufließen gelassen, während die Lösung mit einem mechanischen Rührer bewegt wurde. Nach dem Zusatz des Broms wurde noch 4 Stunden bei der gleichen Temperatur weitergerührt, dann über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage hatten sich am Boden des Kolbens geringe Mengen eines anscheinend vollständig erstarrten Öls abgesetzt, welches, mehrfach aus Alkohol umkristallisiert, 0.2 g einer Verbindung vom konstanten F. P. 70° lieferte. Ein Mischschmelzpunkt mit aus *m*-Xylol hergestelltem 4,6-Dibrom-*m*-xylol zeigte keine Erniedrigung.

2. *m*-Xylol-2-sulfosäure.

Pollak und Lustig hatten das für die Sulfurierung zur Verwendung gelangende *m*-Xylol seinerzeit folgendermaßen gereinigt: Die aus rohem *m*-Xylol durch Behandeln mit der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte erhaltene Lösung blieb bis zur Abscheidung eines Kristallbreies stehen. Das aus der durch scharfes Absaugen von den Laugen getrennten rohen *m*-Xylol-4-sulfosäure hergestellte Natriumsalz wurde viermal aus Wasser umkristallisiert, dann durch Destillation mit der dreifachen Menge einer 2:1 verdünnten Schwefelsäure zerlegt und das hierbei erhaltene Öl nach den Angaben von Fittig und Velguth¹⁶ mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4 am Rückflußkühler erhitzt, wodurch eventuell noch vorhandenes *o*-Xylol vollständig zerstört, bzw. *p*-Xylol in Terephthalsäure übergeführt wurde. Das von der wässrigen Schichte abgetrennte Öl wurde behufs Entfernung der Terephthalsäure mit Sodalösung geschüttelt, dann der Wasserdampfdestillation und der zweimaligen Rektifikation unterworfen.

So gereinigtes *m*-Xylol wurde bereits von Lustig mit der gleichen Menge reiner Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur sulfuriert und das Reaktionsprodukt durch mehrere Tage in Abdampfschalen stehen gelassen, bis das Ganze zu einem Kristallbrei (*m*-Xylol-4-sulfosäure) erstarrt war, der scharf abgesaugt wurde. Die Mutterlaugen wurden mit Bariumcarbonat neutralisiert, nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats mit Sodalösung umgesetzt und das klare Filtrat fraktioniert zur Kristallisation gebracht. Von 500 g *m*-Xylol ausgehend, waren so im ganzen aus den Mutterlaugen etwa 25 g Natriumsalz erhalten worden, die über das Chlorid in das Amid übergeführt wurden. Die erste Fraktion (5 g) lieferte ein Amid vom F. P. 137° (Amid der 4-Sulfosäure), die beiden letzten (4 und 16 g) ein Amid, das nach einigem Umkristallisieren einen F. P. von ca. 95° hatte. Dieser Schmelzpunkt wies zwar auf das Amid der 2-Sulfosäure hin, stimmte jedoch mit demselben nicht überein. Durch fraktionierte Kristallisation der Natriumsalze konnte kein Produkt erhalten werden, welches beim Überführen in das Amid ein einheitliches Derivat der 2-Sulfosäure gegeben hätte. Wohl aber konnte aus dem von Lustigs Versuchen herrührenden Amidgemenge vom ungefähren F. P. 95° durch fortgesetztes Umkristallisieren aus Wasser ein Amid erhalten werden, das einen konstanten F. P. von 111–112° zeigte, der

¹⁶ Ann. 148, 10 (1863).

also dem des von Moody (l. c.) hergestellten *m*-Xylol-2-sulfamids sehr nahe lag. Um die Identität dieser beiden Amide nachweisen zu können, wurde (nach Moody, bzw. Jacobsen und Weinberg¹⁷⁾ reine *m*-Xylol-2-sulfosäure aus 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfosäure dargestellt.

Aus 50 g *m*-Xylol (Kahlbaum) wurden nach Auwers und Traun¹⁸ 83 g rohes 4,6-Dibrom-*m*-xylol, aus diesen nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und jedesmaligem Abpressen auf Ton 71 g reines Dibrom-*m*-xylol vom F. P. 70—71° erhalten (Auwers und Traun 69°, Jacobsen und Weinberg 72°). — 65 g Dibrom-xylol, nach Jacobsen und Weinberg mit rauchender 50% iger Schwefelsäure zwei Stunden auf 70—80° erhitzt und weiter verarbeitet, gaben 72 g Natriumsalz der 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfosäure. Zur Feststellung der Einheitlichkeit dieses Salzes wurden 5 g desselben mittels Phosphorpentachlorids in das Chlorid übergeführt, aus dem nach dem Umkristallisieren aus Äther und Benzin 3.5 g vom konstanten F. P. 107° (Jacobsen und Weinberg 107°) erhalten wurden.

Bei dreistündigem Erhitzen des 4,6-Dibrom-*m*-xylols mit der siebenfachen Menge Chlorsulfonsäure auf 70—80° wurde, wie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt zeigten, auch das soeben besprochene 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfochlorid erhalten.

Das nach Jacobsen und Weinberg bereitete Natriumsalz der 4,6-Dibrom-*m*-xylol-2-sulfosäure wurde dann nach den Vorschriften derselben Autoren entbromiert und ein Teil der so erhaltenen *m*-Xylol-2-sulfosäure über das Chlorid in das Amid vom konstanten F. P. 112—113° übergeführt, dessen Mischschmelzpunkt mit dem eingangs genannten, von Pollak und Lustig herrührenden und weitergereinigten Amid (F. P. 111—112°) keine Depression zeigte. Aus den Mutterlaugen des vorliegenden Amids wurden geringe Mengen eines zweiten Amids vom konstanten F. P. 136° erhalten. Es schien demnach, daß sich das Natriumsalz der *m*-Xylol-2-sulfosäure bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid teilweise in das Isomere umgelagert hatte. Um dies sicherzustellen, wurden 1.5 g des reinen Amids der *m*-Xylol-2-sulfosäure (F. P. 112—113°) mit alkoholischer Kalilauge verseift, das so erhaltene Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid und dieses in das Amid übergeführt, welches nach Umkristallisieren aus Wasser 0.4 g vom konstanten F. P. 112° (2-Sulfamid) gab. Die zur Trockene verdampften Mutterlaugen dieses Amids lieferten nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und verdünntem Ammoniak 0.1—0.2 g vom konstanten F. P. 136—137° (4-Sulfamid, wie dies auch der Mischschmelzpunkt zeigte).

3. *m*-Xylol-2,4-disulfosäure.

Versuche zeigten, daß bei Behandlung des Natriumsalzes der *m*-Xylol-2-sulfosäure mit der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure bei 50° neben dem festen *m*-Xyloldisulfochlorid ein farbloses

¹⁷ Ber. 11, 1534 (1878).

¹⁸ Ber. 32, 3312 (1899).

Öl entstand, das in ein bisher nicht zerlegbares Gemenge von Amiden (größtenteils anscheinend Monosulfamid) übergeführt wurde. Wurden 10 g *m*-xylol-2-sulfosaures Natrium mit 100 g Chlorsulfonsäure bei 80–90° vier Stunden lang behandelt und wie üblich aufgearbeitet, so verblieb nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung ein bräunlich gefärbtes festes Chlorid neben einem flüssigen rötlichbraunen. Ersteres lieferte 7 g *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid vom konstanten F.P. 128°. Das Öl, das in Äther und Schwefelkohlenstoff leichter löslich war als die Kristalle, wurde von letzteren durch wiederholtes Auflösen des Gemenges beider in Äther und Abscheidung der Kristalle, bis aus dem Ätherauszug nach mehrtägigem Stehen nichts mehr auskristallisierte, getrennt. Nun wurde das anscheinend noch immer nicht ganz homogene Öl mit wenigen Tropfen Schwefelkohlenstoff extrahiert, wobei viskose Verunreinigungen herausgelöst wurden, schließlich das in Schwefelkohlenstoff ungelöste Öl in Äther aufgenommen. Das jetzt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende, anscheinend homogene Öl (1.2 g) stellte eine honiggelbe, durchsichtige Flüssigkeit etwa von der Viskosität des Glyzerins dar. Es zum Kristallisieren zu bringen, gelang nicht. Das aus diesem Chlorid erhaltene Amid kristallisierte nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünntem Ammoniak und Wasser in Form haarfeiner, nahezu farbloser Nadeln vom konstanten F.P. 223–224°. Der Mischschmelzpunkt desselben mit dem Amid vom F.P. 221–223°, welches aus dem bei der Wischinschen Reaktion als Nebenprodukt erhaltenen *m*-Xyloldisulfochlorid dargestellt worden war (s. S. 250), lag bei 219–222°, wodurch die Identität der beiden Stoffe erwiesen erscheint. Die Analyse der vakuumkonstanten Substanz lieferte Werte, die mit den für ein *m*-Xylol-2,4-disulfamid berechneten übereinstimmten.

4.956 mg : 2.010 mg H₂O, 6.624 mg CO₂,
5.731 mg : 0.564 cm³ N₂ (26°, 745 mm).

Ber. für C₈H₁₂O₄N₂S₂: C 36.34 %, H 4.58 %, N 10.60 %.
Gef.: C 36.45 %, H 4.54 %, N 11.01 %.

Um die Konstitution des flüssigen Disulfochlorids festzustellen, wurden 11 g zwecks Verseifung mit verdünntem Alkohol zur Trockene verdampft, in 1 : 1 verdünnter Salzsäure aufgenommen, auf 40° erwärmt, mit einem mechanischen Rührer gerührt und 12.5 g Brom äußerst langsam zugesetzt, während die Temperatur auf 60°, dann nach 3 Stunden, nachdem alles Brom zugesetzt war, auf 70–80° erhöht wurde. Bei letzterer Temperatur wurde noch ca. 4 Stunden gerührt. Am nächsten Tage hatte sich eine geringe Menge eines zähflüssigen, lichtbraunen und undurchsichtigen Öls abgesetzt, das, von der überstehenden Lösung durch Dekantieren getrennt, mehrfach mit Wasser ausgewaschen und dann in Äther aufgenommen wurde. Der braune ölige Ätherrückstand gab dann 1.2 g eines bei 267–269° über-

gehenden, bei Zimmertemperatur nicht erstarrenden Öls, das bei der Destillation Dämpfe von Bromwasserstoff ausstieß. Der beobachtete Kochpunkt stimmt mit dem des 2,4-Dibrom-*m*-xylols (Jacobsen¹⁹ 269°) überein.

Wurden 10 *g* *m*-xylol-2-sulfosaures Natrium mit 100 *g* Chlorsulfonsäure durch 5 Stunden jedoch auf 150–160° erhitzt, so konnte bei der üblichen Aufarbeitung lediglich ein festes Chlorid (8.5 *g*) gefaßt werden, neben dem keinerlei Beimengung eines öligen Produktes zu finden war.

Der Umstand, daß das flüssige Chlorid nur bei niedriger Sulfurierungstemperatur erhalten wurde, während bei höherer ausschließlich das feste entstand, ließ auf eine Umwandlung des ersteren in letzteres schließen. Um diese Umlagerung unter Anwendung vollständig einwandfreien Ausgangsmaterials feststellen zu können, wurden 2.6 *g* des aus dem flüssigen Disulfochlorid dargestellten Amids vom konstanten F.P. 223–224° verseift und das so erhaltene Kaliumsalz der Säure mit Phosphorpentachlorid neuerlich chloriert, wobei sich nach üblicher Aufarbeitung aus der ätherischen Lösung neben dem Öle eine erhebliche Menge von Kristallen abschied. Diese lieferten, mit Äther gewaschen und aus Benzin umkristallisiert, 0.4 *g* vom konstanten F.P. 127°, deren Mischschmelzpunkt mit *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid keine Erniedrigung zeigte.

4. Versuche mit 6-Brom-*m*-xylol-2,4-disulfosäure.

Das nach Beilstein und Wahlforss²⁰ hergestellte 6-Brom-*m*-xylol gab bei der Fraktionierung ca. 85 % Monobromxylol vom K.P. 204–208° (B. u. W. 212°, Ernst und Fittig²¹ 203–204°, Kekulé²² 207.5°). Dieses wurde mit rauchender 50% iger Schwefelsäure bei 100° vier Stunden lang sulfuriert und ein Teil der so erhaltenen 6-Brom-*m*-xylol-2,4-disulfosäure zur Sicherstellung ihrer Einheitlichkeit in das Chlorid übergeführt, das, aus Benzin umkristallisiert, einen konstanten F.P. von 159° (Wischin, l. c. 160°) zeigte.

20 *g* 6-brom-*m*-xylol-2,4-disulfosaures Natrium wurden mit konzentrierter Salzsäure im Rohre zunächst allmählich bis auf 150°, dann 5 Stunden auf 150–160° erhitzt. Das aus dem bräunlich gefärbten Rohrinhalt erhaltene Ätherextrakt lieferte ein schwach bräunlich gefärbtes Öl, von dem bei fraktionierter Destillation 3.8 *g* zwischen 203 und 208° übergingen, welche stark schleimhautreizend wirkten.

Die Kochpunkte der drei isomeren Monobrom-*m*-xylole sind in der Literatur wie folgt angegeben:

2-Brom-*m*-xylol: 206°.

5-Brom-*m*-xylol: 204°.

¹⁹ Ber. 21, 2825 (1888).

²⁰ Ann. 133, 46 (1865).

²¹ Ann. 139, 186 (1866).

²² Ann. 137, 186 (1866).

4-Brom-*m*-xylol 207°, 203—204°, 212°, 207·5°, 205°, 203—204°. — Über sonstige Eigenschaften findet sich nur bezüglich des 4-Brom-*m*-xylols die Bemerkung, daß es heftig tränenenerregend ist.

Um das vorliegende Bromxylol zu identifizieren, wurde es nach Weinberg²³ in das von ihm sowohl aus 4-Brom-*m*-xylol als auch aus *m*-Xylol-4-sulfosäure erhaltene 4-Brom-*m*-xylol-6-sulfochlorid vom F.P. 58—60° (Weinberg 61°) übergeführt.

30 g 6-brom-*m*-xylol-2,4-disulfosaures Natrium wurden nach Wischin (l. c.) mit Zinkstaub und Ammoniak reduziert, die so erhaltene *m*-Xyloldisulfosäure mittels Phosphorpentachlorids bei 110—120° in ihr Chlorid übergeführt, das Phosphoroxychlorid bei 130° abdestilliert, das Chlorid gewaschen, in Äther gelöst, getrocknet und filtriert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine Kristallmasse (14 g), die mit einem lichtbraunen viskosen Öl verunreinigt war. Wischin untersuchte das Chlorid nicht näher, sondern führte es sofort in das Amid über. Das in Äther leichter lösliche Öl wurde durch wiederholtes Auflösen in genanntem Lösungsmittel und Auskristallisierenlassen des festen Anteiles von diesem getrennt, hierauf, wie auf S. 248 beschrieben, weitergereinigt und in das Amid (0·3 g) übergeführt, das mit dem auf genannter Seite beschriebenen Produkt durch einen Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte. Die überwiegende Menge des *m*-Xyloldisulfochlorids (9 g) stellte, aus Schwefelkohlenstoff und Benzin umkristallisiert, wie dies der Mischschmelzpunkt zeigte, reines *m*-Xylol-4,6-disulfochlorid vom konstanten F.P. 128° dar.

Vorliegende Untersuchung wurde durch eine Anfrage der Redaktion des Beilstein-Ergänzungs-Werkes veranlaßt.

²³ Ber. 11, 1062 (1878).

Über Oxythiophenole I.

Von

Jakob Pollak und Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1928)

Neben Amino thiophenolen, über welche vor kurzem in dieser Zeitschrift berichtet wurde¹, haben auch die Oxythiophenole als Zwischenprodukte bei der Herstellung schwefelhaltiger Farbstoffe Interesse. Die Oxythiophenole schienen nun aus den im hiesigen Laboratorium mittels Chlorsulfonsäure hergestellten aromatischen Oxysulfochloriden leicht zugänglich zu sein. Im folgenden wird über die Darstellung und die Derivate der Mercaptane der Kresole und des Resorcins berichtet.

Die Reduktionen der Sulfochloride zu den Mercaptanen wurden im allgemeinen in wässerig-acetonischem Medium mit Zink und Schwefelsäure durchgeführt und verliefen in den meisten Fällen mit guter Ausbeute. So wurde aus *o*-Kresoldisulfochlorid² das Dimercaptan I. hergestellt und durch das Tribenzoyl- und das Pikrylderivat charakterisiert.

Aus *m*-Kresoldisulfochlorid³ wurde das Dimercaptan II. erhalten und dieses zunächst auch in das Tribenzoyl- und das Pikrylderivat übergeführt. Letzteres wurde nach der Methode von Mauthner⁴ in das Phenoxthin III. verwandelt, ein weiterer Beweis für die schon durch die Sulfonylidbildung⁵ nachgewiesene *o*-Stellung eines der beiden schwefelhaltigen Substituenten zum Hydroxyl. Die zur Hydroxylgruppe *p*-ständige, durch den Pikrylrest substituierte Mercaptogruppe ging bei der Phenoxthinbildung unter Abspaltung des Pikrylrestes in die Disulfidgruppe über. Dieses Phenoxthindisulfid ließ sich mit Schwefelnatrium reduzieren und färbte dann Baumwolle, wenn auch sehr schwach, doch deutlich rötlichbraun an, hatte also bereits Schwefelfarbstoffeigenschaften. Es scheint also nicht nur der Thiazinring, sondern auch sein Sauerstoffanalogon (O statt N), der Phenoxthinring als Baustein für die Schwefelfarbstoffe, insbesondere für die aus stickstofffreien aromatischen Hydroxylverbindungen durch Schwefelung entstehenden, in Betracht zu kommen. Bei der reduzierenden Acetylierung des *m*-Kresoldisulfochlorids wurde das Triacetylderivat des *m*-Kresoldimercaptans erhalten. Das *m*-Kresoltrisulfochlorid⁶ konnte

¹ Monatsh. f. Ch. 49, 213 (1928).

² Monatsh. f. Ch. 46, 386 (1925).

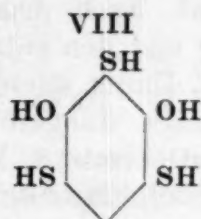
³ Monatsh. f. Ch. 46, 389 (1925).

⁴ Ber. 38, 1411 (1905); Ber. 39, 1340 (1906).

⁵ Monatsh. f. Ch. 46, 391 (1925).

⁶ Monatsh. f. Ch. 46, 392 (1925).

Bei der Reduktion des Resorcintrisulfochlorids entstand das Trimercaptioresorcin VIII., welches als Bleisalz isoliert wurde. Das Pentaacetyltrimercaptioresorcin wurde bei der reduzierenden Acetylierung des Resorcintrisulfochlorids erhalten.



Versuchsteil.

I. Derivate des *o*-Kresols.

Bearbeitet von Rudolf Feiks.

20 g *o*-Kresoldisulfochlorid¹⁰ (F. P. 85—86°) wurden in acetonischer Lösung mit Zink und Schwefelsäure 1 : 1 unter Anwendung eines 10%igen Überschusses erst bei Zimmertemperatur, dann unter Erwärmen am Wasserbade reduziert. Durch das Reaktionsgemisch wurde sodann Wasserdampf geleitet, wobei nach vollkommenen Übertreiben des Acetons eine milchig getrübe Flüssigkeit überdestillierte, aus der nach dem Abkühlen und Stehenlassen sich das Mercaptan in Form schöner, großer kristalliner Tafeln (11 g) abschied, die in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich waren. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin wurden schneeweiße, kleine Tafeln erhalten, deren konstanter Schmelzpunkt bei 51° lag. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug zirka 8 g. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid entstand eine rotviolette Färbung, mit Bleiacetat wurde ein gelbrot gefärbtes Bleisalz erhalten.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_7H_8OS_2$ eines Dimercapto-*o*-kresols (I) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1587 g Substanz: 0.2862 g CO_2 , 0.0634 g H_2O

0.1543 g „ 0.2720 g CO_2 , 0.0646 g H_2O

0.1354 g „ 0.3679 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_8OS_2$: C 48.78; H 4.68; S 37.25.

Gef.: C 49.18, 48.47; H 4.47, 4.71; S 37.32.

2 g Dimercapto-*o*-kresol wurden in 40 cm³ 10%iger Kalilauge gelöst, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und zirka 1 Stunde auf der Maschine geschüttelt. Das Reaktionsprodukt schied sich als weißer, dicker Sirup ab, der nach Dekantieren der Flüssigkeit an der Luft bald erstarrte. Das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht lösliche Produkt wurde aus Benzin zweimal umkristallisiert, wobei Kristalldrusen vom konstanten Schmelzpunkt 96° erhalten wurden. Die Eisenchloridreaktion verlief negativ. Die Ausbeute an reinem Produkte betrug 1.6 g.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{28}H_{20}O_4S_2$ eines Tribenzoylderivats des Dimercapto-*o*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1364 g Substanz: 0.3467 g CO_2 , 0.0503 g H_2O

0.1228 g „ 0.1185 g $BaSO_4$.

¹⁰ Monatsh. f. Ch. 46, 386 (1925).

Ber. für $C_{18}H_{20}O_4S_2$: C 69·38; H 4·16; S 13·24.

Gef.: C 69·32; H 4·13; S 13·25.

2 g Dimercapto-*o*-kresol wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst und dann mit einer Lösung von 3·6 g Pikrylchlorid in 80 cm³ Alkohol versetzt und zirka 4 Stunden am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich orange-farbige Kristalle ab, die in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich waren. Durch öfteres Umkristallisieren aus sehr viel Eisessig wurden schöne, nadelförmige, orangerote Kristalle (1 g) erhalten, welche sich beim Erhitzen unter Verpuffen zersetzen. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid trat Rotviolett-färbung auf.

Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab einen N-Wert, welcher mit dem für ein Dipikrylderivat des Dimercapto-*o*-kresols von der Formel $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung stand.

0·1250 g Substanz: 15·15 cm³ N (16°, 734 mm).

Ber. für $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2$: N 14·14.

Gef.: N 13·83.

1 g Pikrylderivat des Dimercapto-*o*-kresols wurde mit 50 cm³ Alkohol versetzt und mit der doppelmolaren Menge Ätzkali, welche ebenfalls in Alkohol gelöst war, am Wasserbade einige Stunden erhitzt. Es schied sich ein rot-braunes, in allen organischen Lösungsmitteln und auch in Lauge unlösliches Produkt aus, offenbar das Phenoxthinderivat, welches bisher nicht weiter gereinigt werden konnte.

7 g *o*-Kresoldisulfochlorid wurden mit einem Gemenge von 30 g Zink und 75 g Essigsäureanhydrid sowie 20 g wasserfreiem Natriumacetat und 150 cm³ Eisessig über freier Flamme vier Stunden zum Sieden erhitzt, sodann filtriert und das Filtrat in viel Wasser ausgegossen. Es entstand hierbei eine milchige Trübung, aus welcher sich nach einiger Zeit ein dickes, gelblichweißes Öl abschied, welches ausgeäthert wurde. Aus der mit wasserfreiem Glaubersalz getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb nach Abdampfen des Äthers wieder ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich war und aus keinem kristallisiert erhalten werden konnte. Ein wasserklares Produkt wurde sowohl aus niedrig siedendem Petroläther als auch aus einem Alkohol-Wassergemisch nach tagelangem Stehen erhalten. Die alkoholische Lösung desselben ergab mit Eisenchlorid keine Verfärbung; es stellt offenbar das sehr tief schmelzende Triacetylderivat des Dimercapto-*o*-kresols dar.

II. Derivate des *m*-Kresols.

Bearbeitet von Rudolf Feiks.

20 g *m*-Kresoldisulfochlorid ¹¹ (Fp. 84—89°) wurden analog wie das *o*-Derivat in acetonischer Lösung mit Zink und Schwefelsäure reduziert und das Mercaptan ebenfalls mit Wasserdampf übergetrieben. Das sich beim Abkühlen an den Wänden in kristallinischer Form abscheidende Produkt (11 g) bildet mit Bleiacetat ein gelb-rotes Bleimercaptid, ist in heißem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und gibt beim Versetzen mit Eisenchloridlösung die typische Hydroxylreaktion. Das Produkt wurde aus Benzin zweimal umkristallisiert und lieferte große farblose Blättchen vom konstanten Fp. 69°. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug zirka 9 g.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten

¹¹ Monatsh. f. Ch. 46, 389 (1925).

Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_7H_8OS_2$ (II) eines Dimercapto-*m*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1552 g Substanz: 0.2793 g CO_2 , 0.0696 g H_2O

0.1534 g " 0.2740 g CO_2 , 0.0652 g H_2O

0.1298 g " 0.3534 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_8OS_2$: C 48.78; H 4.68; S 37.25.

Gef.: C 49.08, 48.71; H 5.02, 4.76; S 37.39.

2 g Mercaptan wurden in 40 cm³ 10%iger Kalilauge gelöst, mit der theoretisch berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach beendeter Reaktion schied sich das Produkt halbfest aus und erstarrte nach Dekantieren der Flüssigkeit. Nach dem Trocknen auf einem Tonteller wurde die Verbindung aus Benzin in schönen Stäbchen erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin verblieben über 1 g eines reinen Produktes vom konstanten Schmelzpunkte 120°. Die Substanz gab mit Eisenchlorid keine Färbung, was darauf hinwies, daß auch die Hydroxylgruppe durch den Benzoylrest substituiert worden war.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorkalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für ein Tribenzoylderivat des Dimercapto-*m*-kresols von der Formel $C_{28}H_{20}O_4S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1547 g Substanz: 0.3932 g CO_2 , 0.0525 g H_2O

0.1205 g " 0.1160 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{28}H_{20}O_4S_2$: C 69.38; H 4.16; S 13.24.

Gef.: C 69.32; H 3.80; S 13.21.

Eine alkoholische Lösung von 2 g des Dimercapto-*m*-kresols wurde mit einer alkoholischen Lösung von 3.6 Pikrylchlorid vereinigt und zirka vier Stunden am Wasserbad erwärmt. Schon während des Siedens schieden sich orangefarbige feine Nadeln ab, die nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert wurden. Hierbei wurden prächtige orangegelbe Nadeln erhalten, die sich beim Erhitzen zersetzten. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 1.5 g. Beim Versetzen einer Lösung der Substanz mit Eisenchlorid trat Rotviolett-färbung auf.

Die Analyse der im Vakuum über Chlorkalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab einen N-Wert, welcher mit dem für ein Dipikrylderivat des Dimercapto-*m*-kresols von der Formel $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung stand.

0.1019 g Substanz: 12.8 cm³ N (16°, 734 mm).

Ber. für $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2$: N 14.14.

Gef.: N 14.33.

2 g Pikrylderivat wurden mit 100 cm³ Alkohol versetzt und erwärmt, dann die doppelmolare Menge Ätzkali, ebenfalls in Alkohol gelöst, langsam hinzugefügt und zwei Stunden am Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Hierbei fiel ein dunkelroter Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mehrmals mit Alkohol nachgewaschen wurde. Er ist in fast allen organischen Lösungsmitteln, Wasser und Lauge unlöslich. Aus viel Eisessig konnte jedoch das Produkt in Form dunkelroter unregelmäßiger Kristalle erhalten werden, die sich beim Erhitzen unter Verpuffen zersetzen. Ein Versuch, sie mit Schwefelnatrium und Alkali in Lösung zu bringen, verlief positiv, was auf die Anwesenheit einer Disulfidgruppe hinwies, und Baumwolle wurde aus dieser Lösung nach der Reoxydation an der Luft in schwach rotbraunen Tönen angefärbt.

Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab einen N-Wert, welcher mit dem für die Formel $C_{26}H_{14}O_{10}N_4S_4$ eines Disulfids des 2,4-Dinitro-7-methyl-dibenzophenoxthin-6-mercaptans (III) berechneten in guter Übereinstimmung stand.

5·609 mg Substanz: 0 414 cm³ N (17°, 746 mm).

Ber. für $C_{26}H_{14}O_{10}N_4S_4$: N 8·36.

Gef.: N 8·53.

7 g *m*-Kresoldisulfochlorid wurden analog wie beim *o*-Derivat angegeben der reduzierenden Acetylierung unterworfen. Nach dem Eingießen in Wasser schied sich in diesem Falle das Reaktionsprodukt in kristalliner Form ab (6 g). Das in Wasser schwer, in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht lösliche Produkt wurde aus Leichtbenzin umkristallisiert, wobei farblose Blättchen vom konstanten Fp. 56° erhalten wurden (3·5 g). Die Eisenchloridreaktion blieb aus, was darauf hinwies, daß auch die Hydroxylgruppe acetyliert worden war.

Die Analysen der über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz lieferten Werte, welche mit den für die Formel $C_{13}H_{14}O_4S_2$ eines Triacetyl-dimercapto-*m*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1519 g Substanz: 0·2902 g CO₂, 0·0664 g H₂O.

0·1205 g „ 0 1905 g BaSO₄.

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4S_2$: C 52·32; H 4·73; S 21·50.

Gef.: C 52·10; H 4·89; S 21·71.

10 g *m*-Kresoltrisulfochlorid¹² (Fp. 151°) wurden in 40 cm³ Aceton gelöst und mit einem 10%igen Überschuß der berechneten Menge Zink und Schwefelsäure (1:1) reduziert. Nach beendeter Reduktion, die zum Schluß unter Erwärmen am Wasserbade ausgeführt wurde, wurde durch das Reaktionsgemisch Wasserdampf geleitet, wobei nach Überdestillieren des Acetons eine milchige schwach gelb gefärbte Flüssigkeit überging. Das anfangs schwach gelblich gefärbte Destillat, dessen Gelbfärbung — ein Zeichen der Oxydation zum Disulfid — schon nach kurzer Zeit zunahm, wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Glaubersalz getrocknet und sodann der Äther unter Luftabschluß abdestilliert, wobei ein dunkelgelb gefärbtes Öl zurückblieb, welches in warmem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich war. Es wurde aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert, wobei gelbstichige Nadeln vom konstanten Fp. 35—36° erhalten wurden. Die Ausbeute an diesem reinen Produkt betrug 0·4 g. Die Eisenchloridreaktion und die Bleiacetatprobe verliefen positiv.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_7H_8OS_3$ (IV) eines Trimercapto-*m*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1539 g Substanz: 0·2337 g CO₂, 0·0562 g H₂O

0·1176 g „ 0·4039 g BaSO₄.

Ber. für $C_7H_8OS_3$: C 41·16; H 3·95; S 47·08.

Gef.: C 41·41; H 4·09; S 47·17.

7 g *m*-Kresoltrisulfochlorid wurden mit einem Gemenge von 30 g Zink, 75 g Essigsäureanhydrid, 20 g wasserfreiem Natriumacetat und 150 cm³ Eisessig vier Stunden über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Darnach wurde das Reaktionsgemisch filtriert und in viel Wasser gegossen. Die anfangs schwach

¹² Monatsh. f. Ch. 46, 392 (1925).

milchig getrübte Lösung wurde allmählich unter Kristallabscheidung ganz klar. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin wurden glänzende farblose kleine Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 76° erhalten (2.6 g), die beim Versetzen mit Eisenchlorid keine Verfärbung zeigten.

Die Analysen der über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für ein Tetraacetyl-trimercapto-*m*-kresol von der Formel $C_{15}H_{16}O_5S_3$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1077 g Substanz: 0.1903 g CO_2 , 0.0419 g H_2O

0.1209 g " 0.2289 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{15}H_{16}O_5S_3$: C 48.34; H 4.33; S 25.84.

Gef.: C 48.19; H 4.35; S 26.00.

III. Derivate des *p*-Kresols.

Bearbeitet von Franz Pilpel.

5 g *p*-Kresoldisulfchlorid¹³ (Fp. 105°) wurden in acetonischer Lösung unter allmählicher Zugabe von 10 g Zinkstaub und 50 cm³ Schwefelsäure 1:1 bei Außenkühlung reduziert. Der Kolbeninhalt wurde hierauf einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Mercaptan als gelbliches Öl überging und bald zu farblosen Kristallen erstarrte. Dieselben wurden aus Petroläther umkristallisiert, worauf der konstante Fp. bei 48° lag. Die alkoholische Lösung wurde durch Ferrichlorid zunächst blaugrün gefärbt und schied dann einen weißen Niederschlag, offenbar das Disulfid ab.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_7H_8OS_2$ eines Dimercapto-*p*-kresols (V) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1515 g Substanz: 0.2702 g CO_2 , 0.0618 g H_2O

0.1283 g " 0.2285 g CO_2 , 0.0539 g H_2O

0.1290 g " 0.3510 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_8OS_2$: C 48.78; H 4.68; S 37.25.

Gef.: C 48.66, 48.59; H 4.57, 4.70; S 37.37.

1.5 g Mercaptan wurden in 20 cm³ 2 n. Kalilauge gelöst, allmählich mit 4 g Dimethylsulfat versetzt und bis zur Zersetzung des überschüssigen Dimethylsulfats geschüttelt. Das ausgeschiedene Produkt wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, worauf es den konstanten Fp. 77° zeigte.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{10}H_{14}OS_2$ eines Trimethyldimercapto-*p*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1114 g Substanz: 0.2284 g CO_2 , 0.0638 g H_2O

0.1409 g " 0.2881 g CO_2 , 0.0836 g H_2O

0.1236 g " 0.2706 g $BaSO_4$

0.2715 g " 0.5057 g $AgCl$ ¹⁴.

Ber. für $C_{10}H_{14}OS_2$: C 56.02; H 6.59; S 29.92; CH_3 21.04.

Gef.: C 55.93, 55.78; H 6.41, 6.64; S 30.07; CH_3 19.53.

¹³ Monatsh. f. Ch. 46, 394 (1925).

¹⁴ Mit der Zeiselschen Methoxylbestimmung gleichzeitig wurden auch nach dem von O. Sachs und M. Ott (Monatsh. f. Ch. 47, 389, 1926) modifizierten Verfahren von J. Pollak und A. Spitzer (Monatsh. f. Ch. 43, 65, 1922) die Methylgruppen der Methylmercaptoreste bestimmt.

1.5 g Mercaptan wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid eine Stunde am Wasserbad erhitzt, das Reaktionsgemisch hierauf in Wasser gegossen und bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids stehen gelassen, die ausgeschiedene Kristallmasse mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, worauf der konstante Fp. bei 98° lag.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{13}H_{14}O_4S_2$ eines Triacetyldimercapto-*p*-kresols berechneten gut übereinstimmten.

0.1973 g Substanz: 0.3779 g CO_2 , 0.0685 g H_2O
 0.1376 g " 0.2649 g CO_2 , 0.0576 g H_2O
 0.1342 g " 0.2124 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4S_2$: C 52.32; H 4.73; S 21.50.
 Gef.: C 52.25, 52.52; H 4.91, 4.68; S 21.74.

1.5 g Mercaptan wurden mit 20 cm³ 2 n. Kalilauge gelöst, mit 4 g Benzoylchlorid versetzt und bis zur Zersetzung des überschüssigen Benzoylchlorids geschüttelt. Das ausgeschiedene Benzoylderivat wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, worauf der konstante Fp. bei 138° lag.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{28}H_{20}O_4S_2$ eines Tribenzoyldimercapto-*p*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1063 g Substanz: 0.2707 g CO_2 , 0.0380 g H_2O
 0.1148 g " 0.2910 g CO_2 , 0.0438 g H_2O
 0.1738 g " 0.1700 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{28}H_{20}O_4S_2$: C 69.38; H 4.16; S 13.24.
 Gef.: C 69.47, 69.15; H 4.00, 4.27; S 13.43.

1.5 g Mercaptan wurden in der theoretisch berechneten Menge Ätznatron gelöst und mit einer durch Soda neutralisierten, möglichst konzentrierten wässerigen Lösung von 2 g Monochloressigsäure versetzt und unter Rückflußkühlung 6 Stunden am Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemenge wurde nun in Essigsäure ausgegossen und bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Nach dem Erkalten wurde der entstandene Kristallbrei abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen. Die wässrige Lösung der Substanz wird durch Ferrichlorid blau, die alkoholische Lösung grün gefärbt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser zeigte die Substanz schließlich den konstanten Fp. von 139°.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{11}H_{12}O_5S_2$ eine Di(carboxymethylmercapto)-*p*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1438 g Substanz: 0.2412 g CO_2 , 0.0581 g H_2O
 0.1073 g " 0.1805 g CO_2 , 0.0418 g H_2O
 0.1474 g " 0.2419 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_5S_2$: C 45.81; H 4.20; S 22.24.
 Gef.: C 45.76, 45.80; H 4.52, 4.36; S 22.54.

1 g Mercaptan und 1.4 g Pikrylchlorid wurden in wenig Alkohol gelöst und die vereinigten Lösungen am Wasserbad unter Rückflußkühlung zwei Stunden erhitzt. Hierauf wurde von einem entstandenen dunklen Harz abgegossen und mit Wasser gefällt. Das Harz wurde wiederholt mit heißem Alkohol ausgezogen und diese Lösung ebenfalls mit Wasser gefällt. Der abgeschiedene Niederschlag, eine gelbe amorphe Masse, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte,

wurde zur Reinigung in Eisessig gelöst, mit Wasser gefällt und dieses Verfahren wiederholt. Die Substanz zersetzt sich bei 109° ohne zu schmelzen.

Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab Analysenwerte, welche mit den für die Formel $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2$ eines Dipikrylderivats des Dimerkapto-*p*-kresols berechneten in Übereinstimmung standen.

0.1097 g Substanz: 0.1554 g CO_2 , 0.0176 g H_2O

0.1203 g " 14.8 cm³ N (15°, 743 mm)

0.1537 g " 0.1182 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2$: C 38.38; H 1.70; N 14.14; S 10.79.

Gef.: C 38.65; H 1.79; N 14.25; S 10.56.

Beim Behandeln des Pikrylderivats mit alkoholischer Lauge entstand ein alkalilunlöslicher rotbraun gefärbter Körper, der sich jedoch in Schwefelnatriumlösung löst und offenbar ein Phenoxthindisulfid darstellt.

IV. Derivate des Resorcins.

Bearbeitet von Walter Frankfurther.

10 g vorher feinst verriebenes Resorcin-4,6-disulfochlorid¹⁵ wurden in acetonischer Lösung mit überschüssigem Zinkstaub und Schwefelsäure erst vorsichtig unter Außenkühlung reduziert, schließlich am Wasserbad einige Zeit erwärmt. Das ganz klare Reduktionsgemisch wurde nach beendeter Reaktion, da bei der Wasserdampfdestillation nur sehr wenig Mercaptan überging, vom überschüssigen Zink durch Filtration getrennt und mit Kochsalzlösung versetzt, wobei sich das Mercaptan ölig abschied und durch Dekantieren leicht getrennt werden konnte.

Das Mercaptan ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkohol, Benzol, schwerer in Wasser und Petroläther, konnte jedoch nicht in festem Zustand, sondern immer nur als Öl gefaßt werden und gibt beim Versetzen der ätherisch-alkoholischen Lösung mit Ferrichloridlösung eine auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen hinweisende dunkelviolette Färbung.

Die alkoholische Lösung des Mercaptans lieferte, mit Bleiacetat versetzt, einen dottergelben, flockigen Niederschlag, der im Wasser unlöslich war und aus Eisessig in gelben Blättchen kristallisierte.

Die Analyse der über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz lieferte einen Pb-Wert, der mit dem für ein Bleisalz des Dimercaptoresorcins (VI) von der Formel $C_6H_4O_2S_2Pb$ berechneten gut übereinstimmte.

0.1122 g Substanz: 0.0906 g $PbSO_4$.

Ber. für $C_6H_4O_2S_2Pb$: Pb 54.62.

Gef.: Pb 55.17.

Das freie Mercaptan wurde in konzentrierter Sodalösung gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat eine Stunde geschüttelt. Hierbei schied sich ein schweres Öl ab, welches nach längerem Stehen erstarrte. Das Produkt war leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Essigäther, Benzol und wurde nach der Umkristallisation aus Ligroin in Form seiden-glänzender, gelblicher, zu Drusen vereinigter Nadeln vom konstanten Fp. 83 bis 86° erhalten.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz getrockneten Substanz lieferten Zahlen, die mit den für ein Tetramethyl-dimercaptoresorcin von der Formel $C_{10}H_{14}O_2S_2$ berechneten Werten in Einklang standen.

¹⁵ Monatsh. f. Ch. 46, 499 (1925).

0·0935 g Substanz: 0·1796 g CO₂, 0·0509 g H₂O
 0·1352 g „ 0·2746 g BaSO₄
 0·1403 g „ 0·2855 g BaSO₄
 0·1133 g „ 0·2684 g AgCl¹⁶.

Ber. für C₁₀H₁₄O₆S₂: C 52·12; H 6·13; S 27·86; CH₃ 26·10.
 Gef.: C 52·39; H 6·09; S 27·90, 27·95; CH₃ 24·82.

Der oben erwähnte Methyläther ist mit dem 1,3-Dimethoxy-4, 6-dimethylmercaptobenzol von Pollak und Wienerberger¹⁷, mit dem ein Mischschmelzpunkt keine Depression ergab, identisch.

Dimercaptioresorcin wurde unter Rühren und schwachem Erwärmen in konzentrierter Sodalösung gelöst und noch heiß mit einer wässerigen Lösung der theoretischen Menge Monochloressigsäure, welche mit Soda neutralisiert worden war, vereinigt. Nach einstündigem Erwärmen am Wasserbade wurde erkalten gelassen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein Niederschlag ausfiel, der mit Äther aufgenommen wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde durch Versetzen mit Petroläther ein reichlicher Niederschlag gefällt, der, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, blaßrosa Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 174° lieferte, welche beim Versetzen mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung gaben.

Die Analysen der über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Konstanz gebrachten Verbindung ergaben Werte, die mit den für ein Di-(carboxymethylmercapto)-resorcin von der Formel C₁₀H₁₀O₆S₂ berechneten übereinstimmten.

0·1010 g Substanz: 0·1526 g CO₂, 0·0307 g H₂O
 0·1408 g „ 0·2277 g BaSO₄
 0·1351 g „ 0·2183 g BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₁₀O₆S₂: C 41·35; H 3·47; S 22·10.
 Gef.: C 41·21; H 3·40; S 22·21, 22·19.

Dimercaptioresorcin wurde hierauf in überschüssiger Kalilauge gelöst und mit der vierfach molaren Menge chlorkohlensauren Äthyls versetzt und längere Zeit geschüttelt. Hierbei schied sich ein Öl ab, welches in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform leicht, hingegen in Benzin nicht löslich war und daher in Benzol gelöst und mit Benzin wieder ausgefällt wurde. Das so gereinigte Öl wurde nach dem Aufstreichen auf einen Tonteller fest und zeigte schließlich, aus Alkohol umkristallisiert, den konstanten Fp. von 81°.

Die über Chlorcalcium zur Konstanz getrocknete Substanz lieferte Analysenwerte, welche mit den für ein Tetracarbaethoxy-dimercaptioresorcin von der Formel C₁₈H₂₂O₁₀S₂ berechneten Werten in guter Übereinstimmung standen.

0·1052 g Substanz: 0·1811 g CO₂, 0·0463 g H₂O
 0·1276 g „ 0·1292 g BaSO₄
 0·1523 g „ 0·1521 g BaSO₄.

Ber. für C₁₈H₂₂O₁₀S₂: C 46·72; H 4·80; S 13·87.
 Gef.: C 46·95; H 4·92; S 13·91, 13·72.

Dimercaptioresorcin bzw. die doppelmolekulare Menge Pikrylchlorid wurden in Alkohol gelöst, die beiden Lösungen vereinigt, wobei sich die anfangs hellgelbe Lösung rot färbte, und das Reaktionsgemisch zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Wurde hierauf mit der dreifachen Menge Wasser versetzt, so schied sich nach mehrtägigem Stehen ein gelbes Pulver ab, welches durch

¹⁶ Best. von OCH₃ und SCH₃.

¹⁷ Monatsh. f. Ch. 35, 1483 (1914).

mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton bzw. Eisessig in Form lebhaft gelber Kristallnadeln erhalten wurde, die sich beim Erhitzen unter Verpuffen zersetzen.

Bei der Analyse der über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurden Werte erhalten, welche mit den für die Formel $C_{18}H_8O_{14}N_6S_2$ eines Dipikrylderivats des Dimercaptioresorcins berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1012 g Substanz: 0.1331 g CO_2 , 0.0092 g H_2O

0.0982 g " 0.1293 g CO_2 , 0.0088 g H_2O

0.1532 g " 0.1221 g $BaSO_4$

0.1448 g " 17.5 cm³ N (20°, 745 mm).

Ber. für $C_{18}H_8O_{14}N_6S_2$: C 36.23; H 1.35; N 14.10; S 10.76.

Gef.: C 35.87, 35.91; H 1.02, 1.00; N 13.80; S 10.95.

Eine alkoholische Lösung des Dimercaptioresorcins wurde mit einer alkoholischen Lösung der zweifachmolaren Menge Pikrylchlorid und einer die vierfach molare Menge Ätzkali enthaltenden alkoholischen Lauge versetzt, wobei ein rotbrauner Niederschlag ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde nach zwei Stunden bei 70–80° am Wasserbad erwärmt und das abgeschiedene, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Produkt am besten aus Aceton oder Eisessig umkristallisiert, wobei prächtige dunkelrote Nadelchen erhalten wurden, die sich beim Erhitzen über 280° zersetzten.

Die über Calciumchlorid zur Konstanz getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{18}H_6O_{10}N_4S_2$ eines Tetranitro-di-phenoxthinderivats des Dimercaptioresorcins (VII) berechneten gut übereinstimmten.

0.1131 g Substanz: 0.1772 g CO_2 , 0.0102 g H_2O

0.0945 g " 0.1483 g CO_2 , 0.0089 g H_2O

0.1501 g " 14.9 cm³ N, (17°, 743 mm)

0.1493 g " 0.1415 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{18}H_6O_{10}N_4S_2$: C 43.01; H 1.20; N 11.16; S 12.77.

Ge.: C 42.73, 42.80; H 1.01, 1.05; N 11.42; S 13.02.

5 g Resorcindisulfochlorid wurden in 160 g Eisessig eingetragen, mit 30 g Zinkstaub, 50 g Essigsäureanhydrid und 30 g geschmolzenem Natriumacetat versetzt und 4 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Das noch heiße Reaktionsgemisch wurde hierauf vom überschüssigen Zinkstaub und ungelöstem Natriumacetat abfiltriert, der Rückstand noch einigemal mit heißem Eisessig ausgezogen und die vereinigten Filtrate mit viel Wasser verdünnt. Über Nacht stehen gelassen, schied sich ein grober weißer Niederschlag ab, der nach dem Filtrieren und Trocknen, aus einem Benzin-Benzolgemisch umkristallisiert, schöne, weiße Kristalldrusen vom konstanten Schmelzpunkt 136–138° lieferte.

Die Analysen der über Chlorcalcium im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für ein Tetraacetyl-dimercaptioresorcin der Formel $C_{14}H_{14}O_6S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1012 g Substanz: 0.1831 g CO_2 , 0.0346 g H_2O

0.1144 g " 0.1541 g $BaSO_4$

0.1362 g " 0.1850 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{14}O_6S_2$: C 49.09; H 4.12; S 18.74.

Gef.: C 49.34; H 3.83; S 18.50, 18.66.

Resorcintrisulfochlorid¹⁸ wurde in acetonischer Lösung mit Salzsäure und Zinkstaub unter starker Außenkühlung vorsichtig reduziert und das Reaktions-

¹⁸ Monatsh. f. Ch. 46, 499 (1925).

gemisch schließlich noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. In Wasser gegossen, schied sich das Mercaptan erst nach längerem Stehen oder Aussalzen als Öl ab, welches sich mit großer Geschwindigkeit zu Di-, bzw. Polysulfiden oxydierte. Zur Identifikation wurde das unmittelbar nach der Darstellung in Alkohol gelöste Mercaptan in analoger Weise, wie beim Dimercaptioresorcin angegeben, mit Bleiacetat versetzt und das entstandene gelbe Bleisalz, wie oben erwähnt, gereinigt.

Die Bleibestimmung der im Vakuum bei 100° zur Konstanz getrockneten Substanz lieferte einen mit dem für die Formel $(C_6H_5O_2S_3)_2Pb_3$ eines Bleisalzes des Trimercaptioresorcins berechneten gut übereinstimmenden Wert.

0.1225 g Substanz: 0.1076 g $PbSO_4$.

Ber. für $(C_6H_5O_2S_3)_2Pb_3$: Pb 60.46.

Gef.: Pb 60.01.

In analoger Weise wie das Resorcindisulfochlorid wurde auch das Resorcintrisulfochlorid der reduzierenden Acetylierung unterworfen. Nach beendeter Reaktion wurde vom überschüssigen Zink und ungelöstem Natriumacetat noch heiß filtriert, mit viel Wasser versetzt und nach dem Erkalten ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde dann über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, abgedampft und der Rückstand schließlich aus einem Benzol-Benzingemisch oder aus Eisessig umkristallisiert, worauf sich die Substanz konstant bei 105–110° unter Bläschenentwicklung zersetzte.

Die Analysen der bei 50° im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{16}H_{16}O_7S_3$ eines Pentacetyl-trimercaptioresorcins berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1017 g Substanz: 0.1714 g CO_2 , 0.0356 g H_2O

0.0935 g „ 0.1575 g CO_2 , 0.0309 g H_2O

0.1532 g „ 0.2590 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{16}O_7S_3$: C 46.12; H 3.87; S 23.11.

Gef.: C 45.96, 45.94; H 3.92, 3.70; S 23.22.

Diese Arbeit gehört zu Untersuchungen, die mit Hilfe einer aus der Van-'t-Hoff-Stiftung erhaltenen Zuweisung ausgeführt wurden, und sei es gestattet, für die Bewilligung derselben auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte des 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenyl-sulfids u. -disulfids

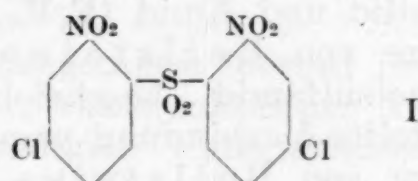
Von

Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

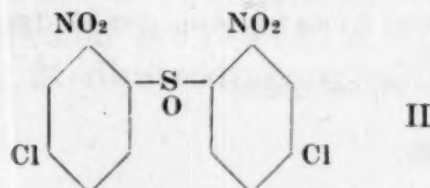
(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1928)

Als aus 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenyldisulfid durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure die entsprechende Sulfo- säure hergestellt werden sollte (vgl. Blank¹), wurde neben letzterer noch ein wasserunlösliches Produkt gefaßt, welches auf Grund der Analysenwerte als das noch nicht be- kannte 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenylsulfon I anzusehen ist.



Die Entstehung einer derartigen Verbindung kann zu- nächst durch die Annahme erklärt werden, daß dem zur Oxy- dation verwendeten Disulfid eine geringe Menge des entspre- chenden Sulfids beigemischt war, eine Hypothese, die auf Grund der Darstellung des Disulfids aus Dichlornitrobenzol mit Schwefelnatrium und Schwefel nicht von der Hand zu weisen ist. Es ist aber auch nicht undenkbar, daß das Disulfid unter Eliminierung eines Schwefels zum Sulfon oxydiert wurde.

Zur einwandfreien Identifizierung des aus dem Disulfid bei der Oxydation entstandenen Produktes wurde das nach der Vorschrift von Beilstein und Kurbatow² hergestellte 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenylsulfid der Oxydation unterwor- fen. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure konnte trotz sehr energischer Versuchsbedingungen primär immer nur das bisher auch noch nicht bekannte 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitro- diphenylsulfoxyd II erhalten werden, welches dann erst bei neuerlicher Einwirkung von rauchender Salpetersäure in ein Sulfon überging, das sich mit dem früher angeführten, aus dem Disulfide hergestellten Produkt als identisch erwies.

¹ Rec. 20, 131 (1901).² Ann. 197, 179 (1879).

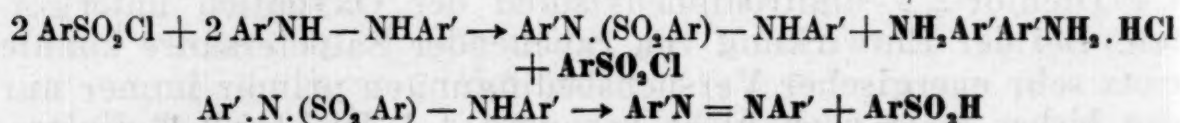
Das Dichlordinitrodiphenylsulfoxyd entstand auch bei Einwirkung von Chlor auf das Sulfid in Chloroform- oder Eisessiglösung, während aus dem Disulfide bei Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung bekanntlich das Chlornitrophenylschwefelchlorid³ und in Eisessiglösung⁴ das Chlornitrobenzolsulfochlorid⁵ entsteht, welches im hiesigen Laboratorium auch beim Chlorieren des Chlornitrophenylschwefelanilids erhalten worden war⁶.

Durch die Identifizierung der aus dem Disulfid und dem Sulfid entstehenden Produkte erscheint zwar ihre Konstitution als Sulfone erwiesen, auffällig bleibt immerhin, daß der F.P. des Sulfoxyds bei 236°, also bei weitem höher liegt als der des Sulfons (F.P. 176°), was zu analogen, literaturbekannten Fällen im Widerspruch steht. Des weiteren ist es auch auffällig, daß das Sulfon bei Einwirkung von alkoholischer Lauge verändert wird, sich offenbar aufspaltet. Über diese Erscheinungen sind Untersuchungen im Gange.

Das oben erwähnte 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid wurde ferner in sein Anilid und Amid (F.P. 164°) übergeführt. Die in der 3. Auflage von Beilsteins Handbuch⁷ auch als 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfamid beschriebene, von Laubheimer⁸ dargestellte Verbindung vom F.P. 159° ist, wie dies aus der 4. Auflage von Beilsteins Handbuch⁹ ersichtlich, das 5-Chlor-2-nitrobenzolsulfamid.

Schließlich wurde noch die Einwirkung von Chlornitrobenzolsulfochlorid auf Hydrazobenzol untersucht, da letzteres mit dem um zwei Sauerstoffe ärmeren Chlornitrophenylschwefelchlorid bereits im hiesigen Laboratorium in Reaktion gebracht worden war¹⁰. Bei der mit molaren Gewichtsmengen vorgenommenen Reaktion wurden nach dem Schema III Benzidinchlorhydrat, Azobenzol und Chlornitrobenzolsulfinsäure erhalten und auch unverändertes Chlornitrobenzolsulfochlorid zurückgewonnen.

III



Eine als Zwischenprodukt angenommene analoge Verbindung IV konnten Hantzsch und Glogauer¹¹ bei

³ Zincke, Ann. 416, 93 (1918).

⁴ Vgl. Methode von Zincke, Ann. 391, 65 (1912).

⁵ Rec. 20, 131 (1901).

⁶ Monatsh. f. Ch. 48, 646 (1927).

⁷ II., 127.

⁸ Ber. 15, 599 (1882).

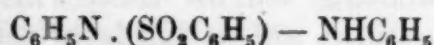
⁹ XI., 72.

¹⁰ Monatsh. f. Ch. 48, 649 (1927).

¹¹ Ber. 30, 2555 (1897).

der Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Azobenzol fassen. Da die genannten Autoren angeben, daß diese Verbindung durch

IV



Säuren und Alkalien leicht wieder in die Komponenten gespalten wird, ist es nicht auffällig, daß ihr Analogon bei der besprochenen Kondensation durch die sich bildende Salzsäure zerlegt wird.

Bei der seinerzeit¹² besprochenen Einwirkung von 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid auf Hydrazobenzol an einen Schema III analogen Reaktionsmechanismus zu denken ist naheliegend.

Versuchsteil.

Mitbearbeitet von A. Lorenz, Ch. Myschalow u. O. Strakosch.

Nach Vorschrift von Blank¹³ bereitetes 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid wurde mit der 20fachen Menge rauchender Salpetersäure am Ölbad 3—4 Stunden auf 150° erwärmt und das Reaktionsgemisch hierauf in Wasser gegossen, wobei ein kristallinischer, wasserunlöslicher Niederschlag zurückblieb, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig den konstanten F. P. von 176° zeigte. Die großen, schön ausgebildeten, schwach gelb gefärbten Rhomboeder sind in Chloroform, Alkohol und Eisessig leichter, in Benzin schwerer löslich. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, die auf die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ eines 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenylsulfons hinweisen.

4·862 mg Substanz:	6·773 mg CO_2	0·731 mg H_2O
5·386 mg „	7·479 mg CO_2	0·827 mg H_2O
0·1144 g „	7·6 cm ³ N (150°, 745 mm)	
0·1234 g „	0·0959 g AgCl	0·0805 g BaSO_4

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$: C 38·19; H 1·60; N 7·43; S 8·51; Cl 18·81.

Gef: C 37·99, 37·87; H 1·68, 1·71; N 7·72; S 8·96;

Cl 19·22.

Beim Behandeln des Dichlordinitrodiphenylsulfons mit alkoholischer Lauge färbte sich die Lösung tiefblau und beim Versetzen mit Wasser, bzw. Säure wurden vom Ausgangsmaterial verschiedene Substanzen erhalten, über die Untersuchungen im Gange sind.

Nach der Vorschrift von Beilstein und Kurbatow¹⁴ bereitetes 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenylsulfid von F. P. 149°

¹² l. c.

¹³ Rec. 20, 131 (1901).

¹⁴ Ann. 197, 179 (1879).

wurde mit der 20fachen Menge rauchender Salpetersäure 3 bis 4 Stunden am Ölbad auf 150° erwärmt und das Reaktionsgemenge hierauf in Wasser gegossen. Der sich hierbei flockig abscheidende Niederschlag wurde mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, wobei schöne gelbe Nadeln vom konstanten F.P. 236° erhalten wurden. Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{12}H_6O_5N_2SCl_2$ eines 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenylsulfoxyds berechneten in Übereinstimmung stehen.

0.1495 g Substanz: 0.2198 g CO_2 0.0219 g H_2O
 0.2381 g " 16.5 cm^3 N (19°, 747 mm)
 0.1266 g " 0.0992 g AgCl 0.0805 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{12}H_6O_5N_2SCl_2$: C 39.90; H 1.67; N 7.76; S 8.88; Cl 19.64.
 Gef.: C 40.10; H 1.64; N 7.96; S 8.73; Cl 19.38.

Wurde Dichlordinitrodiphenylsulfoxyd mit der 20fachen Menge rauchender Salpetersäure am Ölbad bei 150° weiter oxydiert, dann in Wasser ausgegossen, so schied sich eine Verbindung ab, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den konstanten F.P. von 176° zeigte und mit dem früher beschriebenen Sulfon identisch war, wie durch Mischschmelzpunkt konstatiert wurde.

In eine Lösung von Dichlordinitrodiphenylsulfid in Chloroform, bzw. Eisessig wurde ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, wobei sich nach längerer Einwirkung Kristalle abschieden, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den konstanten Schmelzpunkt von 236° zeigten. Die Substanz wurde mit dem früher beschriebenen Dichlordinitrodiphenylsulfoxyd durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

20 g 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid wurden in 250 cm^3 Eisessig suspendiert, nach Zincke¹⁵ unter häufigem Umschwenken mit trockenem Chlorgas gesättigt, dann einige Stunden verschlossen stehen gelassen, wobei das Disulfid vollständig in Lösung ging. Nach neuerlichem Einleiten von Chlor schied sich beim Ausgießen in Wasser ein rein weißer Niederschlag ab, der nach seiner Umkristallisierung aus Benzin durch den F.P. von 75° und einen Mischschmelzpunkt mit dem nach der Methode von Blank¹⁶ hergestellten 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid identifiziert werden konnte. Die Ausbeute betrug 75% der Theorie.

Eine ätherische Lösung von 3.5 g Chlornitrobenzolsulfochlorid wurde mit 2.6 g Anilin einige Stunden zum Sieden erhitzt, der Ätherrückstand mit verdünnter Salzsäure digeriert und das abgeschiedene Anilid aus Benzin umkristallisiert, worauf sein konstanter F.P. bei 138° lag. Die farblosen Nadeln sind

¹⁵ l. c.

¹⁶ l. c.

in Äther, Benzol, Eisessig leicht, in Benzin schwerer löslich und gaben, im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebracht, bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{12}H_9O_4N_2SCl$ eines 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfanilids berechneten übereinstimmten.

0.1376 g Substanz: 0.2313 g CO_2 0.0393 g H_2O
 0.1521 g " 0.0684 g CO_2 0.1111 g $BaSO_4$
 0.1335 g " 10.55 cm^3 N (18° 745 mm).

Ber. für $C_{12}H_9O_4N_2SCl$: C 46.06; H 2.90; N 8.96; Cl 11.34; S 10.26.
 Gef.: C 45.85; H 3.20; N 9.09; Cl 11.13; S 10.03.

Chlornitrobenzolsulfochlorid wurde durch Verreiben und Erwärmen mit der 10fachen Gewichtsmenge Ammoncarbonat in das Amid übergeführt, welches, aus Alkohol und später aus Wasser umkristallisiert, den konstanten F.P. von 164° zeigte. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse einen Stickstoffwert, der mit dem für die Formel $C_6H_5O_4N_2SCl$ eines 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfamids berechneten in guter Übereinstimmung stand.

0.1351 g Substanz: 14.10 cm^3 N (20° 748 mm).

Ber. für $C_6H_5O_4N_2SCl$: N 11.84.
 Gef.: N 11.97.

Eine ätherische Lösung von 3.5 g Chlornitrobenzolsulfochlorid wurde mit einer ätherischen Lösung von 2.5 g Hydrazobenzol vereinigt, wobei schon in der Kälte Farbumschlag zu beobachten war, 4 Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten vom entstandenen Niederschlag abfiltriert, der durch die Chlorreaktion und den Schmelz- und Mischschmelzpunkt der abgeschiedenen Base als Benzidinchlorhydrat erkannt wurde. Der Rückstand des ätherischen Filtrates wurde einige Male mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei ein in Wasser und Ammoniak löslicher, mit Säure fällbarer, weißer Körper ungelöst blieb. In wässriger Lösung reagiert er sauer und bildet mit Silbernitrat ein gelb gefärbtes Silbersalz. Der konstante F.P. der aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkristallisierten Substanz lag bei 108°. Sowohl die Gewinnungsweise als auch die chemischen Eigenschaften des Produktes sprechen nun sehr für das Vorliegen einer Chlornitrobenzolsulfinsäure, die bereits Z i n c k e¹⁷ durch Einwirkung von Kalilauge auf Chlornitrophenylschwefelchlorid hergestellt und durch den F.P. von 127° charakterisiert hatte. Dieselbe wurde nun nach der Vorschrift von Z i n c k e hergestellt, wobei aber auch nur ein Schmelzpunkt von 108° beobachtet und ein F.P. von 127° nicht erreicht werden konnte. Da ein Mischschmelzpunkt der bei der Kondensation erhaltenen Substanz mit der

¹⁷ Ann. 416, 93 (1918).

nach Zincke dargestellten Sulfinsäure keine Depression ergab, stellt das Reaktionsprodukt wohl die 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfinsäure dar.

Der früher erwähnte Schwefelkohlenstoffauszug hinterließ, im Vakuum zur Trockene eingedampft, einen rötlich gefärbten Rückstand, aus dem durch Benzin bei Zimmertemperatur Azobenzol (Schmelz- und Mischschmelzpunkt bei 68°) extrahiert werden konnte, während der hierbei ungelöst bleibende weiße Rückstand, aus heißem Benzin umkristallisiert, durch den Schmelz- und Mischschmelzpunkt von 75° als 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid, also unverändertes Ausgangsmaterial, erkannt wurde.

Die Ausbeuten betrugen: 0.88 g Benzidinchlorhydrat, 1.35 g Azobenzol, 1.3 g Chlornitrobenzolsulfinsäure und 1.4 g Chlornitrobenzolsulfochlorid.

Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten

(I. Mitteilung)

Von

Friedrich Emich

(Mit 11 Textfiguren)

Aus dem Laboratorium für Allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule
Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

I. Einleitung.

1. Als ich vor Dezennien die berühmten Abhandlungen A. Toeplers¹ über seine Schlierenmethode las, gewann ich die Überzeugung, daß auch der Chemiker einmal Nutzen ziehen werde aus diesen eleganten und verblüffend empfindlichen Verfahren, die dem Physiker so ausgezeichnete Dienste geleistet haben². Nun hat man ja seither zu chemischen Zwecken Schlierenbeobachtungen mehrfach herangezogen³; daß sie aber nicht öfter verwendet werden, hat anscheinend eine Reihe von Gründen.

Erstens sind die bisher benützten Behelfe, zumal der große Toepler-Apparat, ziemlich kostspielig, in der Handhabung wenig bequem und vor allem von einer für unsere Zwecke viel zu großen Empfindlichkeit. Zweitens erfordert er verhältnismäßig große Substanzmengen, die dem Chemiker z. B. bei der Forscherarbeit nur selten zur Verfügung stehen, und drittens waren die Schlieren bisher eine rein qualitative Erscheinung, d. h. es fehlte an Methoden zu ihrer Messung, bzw. Abschätzung. In diesen Richtungen mußte Abhilfe geschaffen werden. Nachdem dies nun, wie ich glaube, geschehen ist, steht der allgemeinen Einführung der Methoden kein Hindernis im Wege⁴.

Bei der Bearbeitung des umfangreichen experimentellen Materials habe ich mich der hingebungsvollen Mithilfe einer

¹ Ostwalds Klassiker, 157 und 158. Band.

² Vgl. z. B. M. Toeplers Artikel im Handwörterbuch der Naturwissenschaften VIII, 924. (Jena 1913.)

³ Vgl.: hierüber z. B. W. Hittorf, Z. physik. Ch. 39 (1902), 624; Weigert und Kellermann, daselbst 107 (1923), 14; Cranz und Bames, Z. angew. Ch. 36 (1923), 76; W. König, C. 1926, II, 2326; W. Kraemer, Z. wiss. Mikr. 43 (1926), 390 und 44 (1927), 476, 477. Humphry und Jane, Koll. Z. 41 (1927), 293; L. E. Dodd, C. 1928, I, 785. Im Anschluß daran noch einige Literatur über Schlierenbeobachtung: Dvořák (s. u.) 1879; S. Exner, Arch. f. mikr. Anatomie 25 (1885), 97; F. Becke, Wiener Akad. Ber., math.-nat. Kl. 102, I (1893), 358; L. Mach, daselbst 106 (1897), 1028; R. Emden, Ann. d. Phys. 69 (1899), 264, 426; F. E. Wright, Tschermaks Mitt. 20 (1901), 238; M. Toepler, Ann. d. Phys. 332 (1908), 1043, 1051; Spangenberg, Fortschr. d. Min., Krist. u. Petrogr. 7 (1922), 3. Vgl. auch die optischen Werke und Crantz' Ballistik.

Vgl. meine vorl. Mitt. im Anz. d. Akad. d. Wiss. Wien 1927, math.-nat. Kl. Nr. 6 (24. II. 1927).

Reihe junger Fachgenossen erfreuen können, denen ich zu wärmstem Dank verpflichtet bin. Es sind dies die Herren Herbert Alber, Herbert Häusler, Robert Rašin, Edgar Schally und Fräulein Maria Renzenberg⁵. Mit der Schlierenmessung haben sich zuerst unabhängig voneinander und etwa gleichzeitig die Herren Alber und Rašin beschäftigt, letzterer hat die Methode in mühsamen und sorgfältigen Versuchen ausgearbeitet und ihr wesentlich selbständig die jetzige Gestalt gegeben. Bei allen diesen Untersuchungen wurden die von dem einen Mitarbeiter erzielten Fortschritte von den anderen sofort verwertet und oft in kleinen Belangen abgeändert, so daß der Anteil jedes einzelnen nachträglich nicht immer genau festzustellen ist. Natürlich werde ich mich bemühen, diesen Anteilen nach Möglichkeit gerecht zu werden.

Da die folgenden Ausführungen in erster Linie für den Chemiker bestimmt sind, der mit dem Gebiete im allgemeinen kaum vertraut ist, glaubte ich auf eine etwas größere Ausführlichkeit nicht verzichten zu können.

„Nach dem Vorgange von A. Toepler werden heute ganz allgemein unter Schlieren diejenigen Stellen in einer sonst homogenen Grundsubstanz irgendwelcher Art (fest, flüssig oder gasförmig) verstanden, deren Brechungsexponent von dem der Grundsubstanz abweicht“⁶. Es liegt darnach in der Natur der Sache, daß eine Schliere bei einer starren Substanz ein unveränderliches, bei einer unstarren Substanz aber ein veränderliches Gebilde darstellt, und daß man im letzterem Fall die Bedingungen des Entstehens der Schliere festlegen muß, wenn reproduzierbare Resultate erhalten werden sollen. Hier ist dem Experiment noch ein weiter Spielraum gelassen. In der vorliegenden Reihe von Arbeiten ist vor allem jene Art von Schlieren berücksichtigt, die entstehen, wenn ein annähernd zylindrischer Strahl einer Flüssigkeit (der „Fließprobe“) in eine zweite, mit der ersten mischbare Flüssigkeit („Standprobe“) einströmt, die sich in einer Planküvette befindet. (Gelegentlich werden auch Schlieren erwähnt werden, wie sie entstehen, wenn ein auf dem Objektträger befindlicher Tropfen der ersten Flüssigkeit gegen eine größere Menge der zweiten Flüssigkeit diffundiert, die sich z. B. zwischen Objektträger und Deckglas befindet. Doch hat dieser Fall bisher nur selten Anwendung gefunden; er kommt auch wohl nur in Betracht, wenn die eine Flüssigkeit sehr viskos ist.)

Von der Anwendung von Schlieren in starren und in gasförmigen Systemen wird vielleicht später einmal die Rede sein.

2. Die Beobachtung von Schlieren ist bekanntlich nach verschiedenen Methoden möglich.

⁵ Die ersten orientierenden Versuche mit Schlieren hat im hiesigen Institute Hr. Erich Reichel i. J. 1925 ausgeführt.

⁶ M. Toepler, l. c.

a) Die Beobachtung mit unbewaffnetem Auge ist jedem Chemiker geläufig; man braucht ja z. B. nur eine Salzlösung langsam zu Wasser fließen zu lassen; als Hintergrund wird am besten ein schwarz-weißes Feld benutzt, wie es z. B. durch eine Dach- oder Fensterkante vermittelt wird. Wenn auch Gefäße mit planparallelen Wänden (Küvetten) weit geeigneter sind, so kann man bei einigermaßen erheblichem Unterschied im Brechungsindex doch auch in der Proberröhre beobachten. Ob die Schliere „positiv“ oder „negativ“ (s. u.) ist, wird wohl nur bei einiger Übung festzustellen sein.

b) Der große Toeplersche Apparat, der in der vorliegenden Arbeit verhältnismäßig selten benützt worden ist, soll hier nicht beschrieben werden; man vergleiche die oben erwähnte Literatur.

c) Die Schlierenbeobachtung im Mikroskop ist nach A. Toepler gleichfalls leicht möglich, und da sie den Zwecken des Chemikers am besten entspricht, soll sie kurz beschrieben werden; wir entnehmen die Darstellung nebst Figur dem oben zitierten Handwörterbuch.

„Auch auf Beobachtungen mit dem Mikroskop läßt sich die Schlierenmethode anwenden. In Fig. 1 sei eine Originalfigur aus der hier grundlegenden Arbeit Toeplers vom Jahre 1866 abgedruckt. Es bedeutet: cf die Objektivlinse des Mikroskops; C das Kollektiv-, O das Okularglas eines Campanischen Okularsystems; AA den Beleuchtungsspiegel; BB eine Blende mit der kleinen Öffnung cd . Es hat dann die letztgenannte Blendenöffnung zwei reelle Bilder $d'c'$ und $c''d''$. In der Bildebene HH sei eine Schliere im Gebiete zwischen a und b vorhanden. Ihr Bild liegt zwischen b' und a' . Um die Schliere sichtbar zu machen, genügt es, daß man entweder das erste Blendenbild $d'c'$ oder das zweite Blendenbild $c''d''$ durch einen undurchsichtigen seitlichen Schieber (den Pfeil in der Figur) abblendet. Die erstere Schieberanordnung ist aus einer Reihe in der genannten Arbeit ausführlich diskutierten Gründen vorzuziehen.“ Die zweite Anordnung ist z. B. von S. Exner (l. c.) verwendet worden.

Bemerkt sei noch, daß Einrichtungen zur mikroskopischen Schlierenbeobachtung von den optischen Firmen bezogen werden können; am einfachsten wohl verwendet man — wie das bei unseren ersten Versuchen geschehen ist — den Abbeschen Diffraktionsapparat⁷, dessen Spaltblenden in der unten näher beschriebenen Art zu benutzen sind. Kürzlich hat W. Kraemer (l. c.) ein Schlierenmikroskop beschrieben.

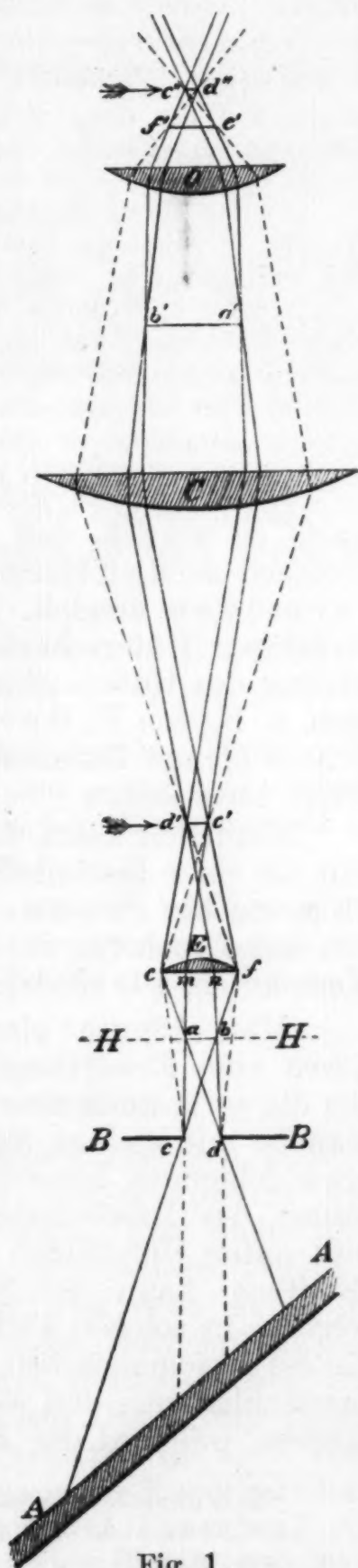


Fig. 1.

⁷ Vgl. z. B. Scheffer, Mikroskop (Berlin und Leipzig 1911), S. 76.

Die mikroskopische Methode ist von weit geringerer Empfindlichkeit wie die unter 2 erwähnte, und gerade diese geringere Empfindlichkeit macht das Verfahren, bei dem man außerdem mit ziemlich kleinen Flüssigkeitsmengen das Auslangen findet, für die praktischen Zwecke des Chemikers geeignet. Die geringere Empfindlichkeit bietet noch den besonderen Vorteil, daß man auf die Temperaturgleichheit von „Fließ-“ und „Standprobe“ nicht so ängstlich Rücksicht zu nehmen braucht. Von einer Abänderung, die an dem ursprünglichen Toeplerschen Verfahren angebracht worden ist, wird später die Rede sein.

d) Das Dvořáksche Verfahren⁸ nimmt in bezug auf Empfindlichkeit eine Mittelstellung ein; das Objekt, das auf Schlieren geprüft werden soll, wird zwischen eine möglichst helle, möglichst punktförmige Lichtquelle und einen von ihr beleuchteten weißen Schirm gebracht. Das Verfahren ist wegen seiner Einfachheit und wegen der Möglichkeit, die Erscheinungen einem größeren Zuhörerkreis zeigen zu können, mitunter recht brauchbar.

e) Über Schlierenbeobachtungen unter Zuhilfenahme von Hohlspiegeln vgl. die Literatur⁹.

3. Es braucht wohl nicht nochmals darauf aufmerksam gemacht zu werden, daß es sich bei Schlierenbeobachtungen um — eventuell ziemlich kleine — Unterschiede im Brechungsvermögen handelt. Daß man aber gerade durch Verwertung derartiger Unterschiede wichtige Schlüsse auf die Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials ziehen kann, ist schon mehrfach, z. B. von F. Becke¹⁰, betont worden. Allerdings hat man sich in diesem Zusammenhange bisher fast nur für die festen Stoffe interessiert.

Natürlich kann dabei unter Umständen ein kleiner Gehalt an einer bestimmten Verunreinigung denselben Einfluß ausüben wie ein großer an einer anderen Verunreinigung. Derlei gilt indes auch für die meisten (oder alle) anderen physikalischen Konstanten, wie Siedepunkt, Dichte usw.

Man könnte glauben, daß sich die Schlierenbeobachtung durch eine Ermittlung des Brechungsexponenten ersetzen ließe, für die es ja auch eine Reihe einfacher Methoden gibt, von denen manche mit kleinen Substanzmengen ausführbar sind. Hiezu soll etwa folgendes bemerkt werden: Erstens erfordert die Bestimmung des Brechungsexponenten einen kostspieligeren Apparat und unter Umständen mehr Zeit als eine Schlierenbeobachtung. Zweitens kann die Schlierenmethode, wie wir später zeigen werden, in solchen Fällen Entscheidungen herbeiführen, in denen die refraktometrischen Methoden versagen; das dürfte damit zusammenhängen, daß sich in der Schliere Vorgänge abspielen können, während der Brechungsindex einem stationären Zustand

⁸ Z. f. physik. u. chem. Unterr. 21 (1908), 17.

⁹ Weinhold, Z. f. physik. u. chem. Unterr. 21 (1908), 17. Der Firma Carl Zeiß, Jena (Abt. Mess.), bin ich für die Überlassung hiehergehöriger Behelfe zu großem Dank verpflichtet.

¹⁰ F. Becke, l. c.

entspricht. Endlich glaube ich, daß das Schlierenphänomen schon wegen seiner Eigenart vom Chemiker studiert zu werden verdient, ohne daß er dabei von vornherein den Nutzen in einer ganz bestimmten Richtung erwartet.

II. Die vier Arten der Schlieren.

Die folgenden einfachen Bezeichnungsweisen werden aus Zweckmäßigkeitsgründen eingeführt.

Wir nennen eine Schliere **positiv**, wenn eine optisch dichtere Flüssigkeit in eine optisch dünnere einfließt. Wir nennen die Schliere **negativ**, wenn das Umgekehrte der Fall ist. An der Verteilung von Licht und Schatten ist die Unterscheidung im allgemeinen leicht möglich; näheres folgt später. Wir unterscheiden ferner, ob die Schliere **steigend** oder **fallend** ist, d. h. ob die Fließprobe — also die einströmende Flüssigkeit — spezifisch **leichter** oder **schwerer** ist als die Standprobe, d. i. die Flüssigkeit, in die sich der Strom ergießt. Ein Blick in den Schlierenapparat sagt uns also, ob die Fließprobe leichter oder schwerer und ob sie optisch dünner oder optisch dichter ist als die Standprobe. Diese vier Möglichkeiten können durch die Bezeichnungen

 $\uparrow +$ $\downarrow +$ $\uparrow -$ $\downarrow -$

ausgedrückt werden.

Ist z. B. wässriger Alkohol die Standprobe, Wasser die Fließprobe, so sind die Schlieren fallend und negativ ($\downarrow -$) usw. (Daß die fallende Schliere im mikroskopischen Bild steigend erscheint, braucht nicht bemerkt zu werden.)

Wir haben die Bezeichnungsweisen „positiv“ und „negativ“ (Vorzeichen der Schliere) gewählt, weil sie bequem sind, und weil unter den hier in Betracht kommenden Bedingungen Verwechslungen wohl nicht möglich sind.

III. Die Gefäße und ihre Anwendung.

1. Die **K ü v e t t e n**, die die Standprobe aufnehmen, konnten für Versuche, welche mit dem großen Toepler-Apparat ausgeführt wurden, im Handel bezogen werden. Für nicht allzu strenge Anforderungen entsprachen die vom Glaswerk Schott & Gen., Jena, angefertigten Küvetten „73 S“ von etwa 40 cm³ Inhalt, bei denen die Planplatten mit dem Mittelstück verschmolzen sind. Für Beobachtungen mit kleinen Flüssigkeitsmengen wurden die Küvetten anfänglich aus Objektträgern von 1—2 mm Dicke durch Zuschleifen und Verkitten (in z. T. recht mühsamer Weise) hergestellt. Da es für manchen Experimentator erwünscht sein könnte, hierzu eine Anleitung zu haben, soll eine solche bei späterer Gelegenheit gegeben werden. Als Kittmaterial diente für „Wasserküvetten“ (d. h. Küvetten für wässrige

Lösungen) vor allem Guttapercha; für „Ölküvetten“ (d. h. solche, welche für Kohlenwasserstoffe u. dgl. zu dienen hatten) wurden Leimmischungen benutzt. Gelegentlich kam auch Chlorsilber¹¹ als Kitt zur Verwendung. Neuestens haben wir sehr schöne verschmolzene Küvetten von Carl Zeiss, Jena, erhalten¹², die in zwei Typen hergestellt werden, als „Rundküvetten“ und als „Herzküvetten“. Die Abbildungen machen eine weitere Beschreibung unnötig. Der Inhalt beträgt etwa 0.15 cm^3 ; man kann aber bei der Herzküvette wegen der zugespitzten Form auch z. B. mit Hundertstelkubikzentimetern und weniger arbeiten.

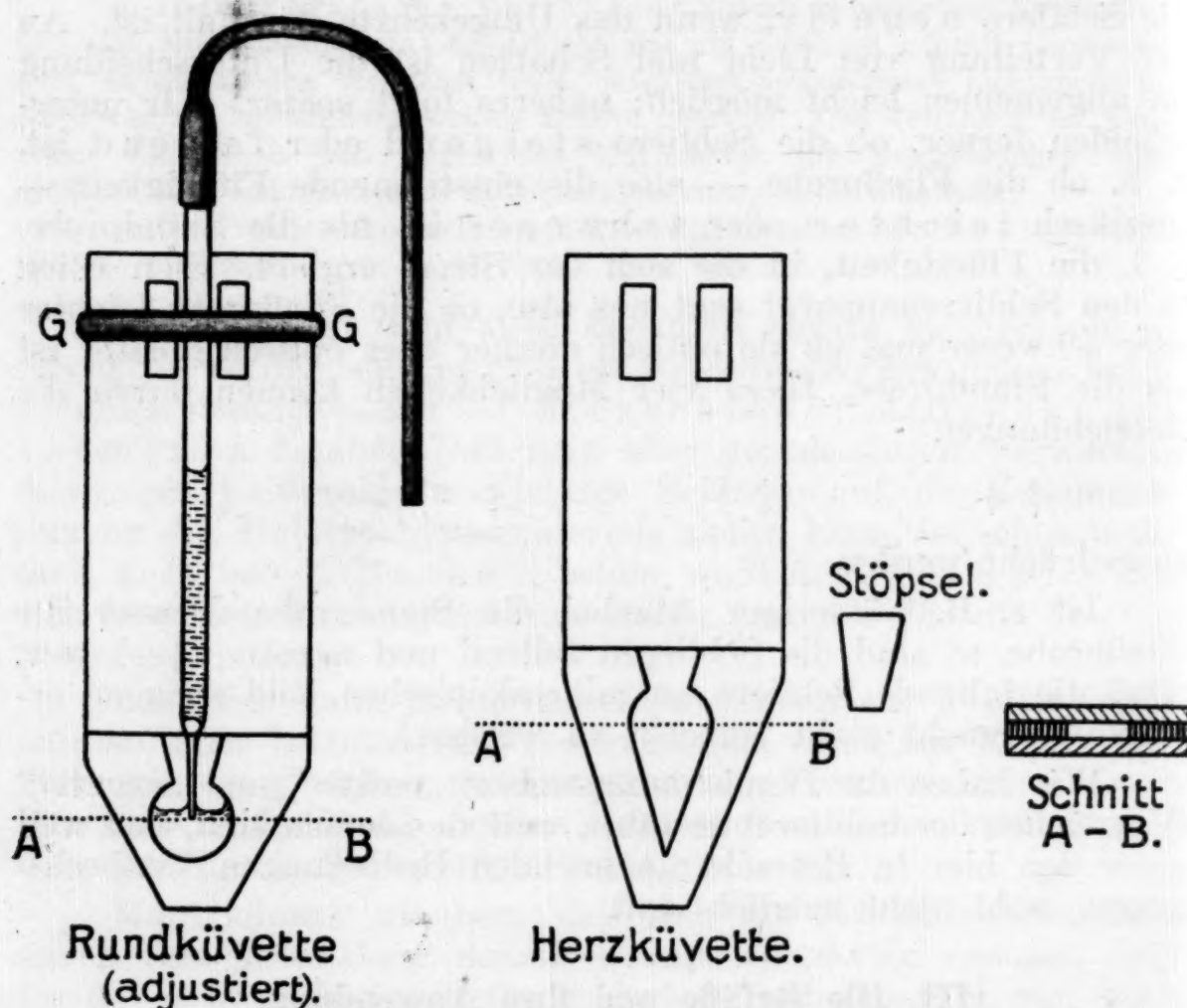


Fig. 2.

Die im oberen Teil der Küvette gezeichneten Rechtecke bedeuten kleine Glasstreifchen, die zur besseren Fixierung der Kapillaren an die Grundplatte angekittet werden können.

Eine andere, wie ich glaube, ebenfalls einwandfreie Lösung der Küvettenfrage stellen die kittlosen Küvetten dar. Bei ihnen sind die drei Teile — Grundplatte, Mittelstück und Deckplatte — derart eben geschliffen, daß sie bei mäßigem Druck dicht aufeinanderpassen. Beim Gebrauch werden sie mittels einer

¹¹ Ostwald-Luther, Handbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen (Leipzig 1925), S. 158.

¹² Preis ca. Mk. 20.

Metallfassung zusammengehalten¹³. Gegenüber den verschmolzenen bieten die kittlosen Küvetten den Vorteil leichtester Reinigung; auch kann man durch Auswechseln des Mittelstücks bequem verschiedene Schichtdicken erzielen. Wichtig ist die sorgfältige Reinigung der aufeinandergeschliffenen Flächen.

2. Zur Aufnahme der „Fließprobe“ dient ein Pipettchen, hergestellt aus einem Glasrohr von 10–12 cm Länge, 1.2–2.3 mm Lumen und 1.6–3 mm Außendurchmesser. Das eine, untere Ende wird zu einer etwa 2 cm langen Kapillare von rund einem Zehntelmillimeter Lumen ausgezogen¹⁴, das andere ist mit einem engen Schlauchstückchen versehen.

Die Fließprobe wird durch Ansaugen in das Pipettchen gebracht; damit das Austreten nicht zu früh erfolgt, saugt man auch noch ein Luftbläschen unterhalb der Fließprobe in die Pipette ein. Hierauf wird diese an der Küvette fixiert, wie Figur 2 zeigt. An Stelle des Gummiringes G kann auch etwas Klebwachs oder Guttapercha Verwendung finden, ein Verfahren, das man zumal bei Schlierenmessungen bevorzugen wird. Die Küvette wird gleichfalls unter Anwendung einer kleinen Pipette mit der Standprobe gefüllt, u. zw. natürlich so, daß für das Hinzutreten der Fließprobe genügend Raum bleibt.

Man bringt die Apparatur auf den Objektisch, stellt das Mikroskop auf die Pipettenspitze ein und bringt das Fließen in Gang, indem man einen entsprechenden Druck auf den Schlauch ausübt. Sobald die oben erwähnte absperrende Luftblase ausgetreten ist, läßt man die Fließprobe nur infolge ihres eigenen Druckes in die Standprobe treten.

3. Nun kann die Schliere beobachtet werden. Es ist, wie schon angedeutet, wichtig, daß man hierbei ein zu rasches Einfließen vermeidet, da sonst auch bei ganz identischen Flüssigkeiten Schlieren auftreten können. Wir wollen derartige Schlieren (die bekanntlich schon Toepler beobachtet hat) „falsche Schlieren“ nennen. Einen speziellen Fall der falschen Schlieren bilden die „Druckschlieren“, die u. a. daran kenntlich sind, daß man sie durch mehr oder weniger kräftiges Ausströmenlassen beliebig verstärken kann.

Hat man den Verdacht, eine falsche Schliere beobachtet zu haben, so vertauscht man die Fließprobe mit der Standprobe; tritt jetzt kein Wechsel im Vorzeichen ein, so war die Schliere eine falsche. Näheres später.

IV. Das abgeänderte Schlierenmikroskop.

Bei dem Toepler'schen Schlierenmikroskop ist die optische Achse eine Vertikale. Da wir jedoch die Schlierenbildung durch

¹³ Auch diese Küvetten sind uns von der Mess.-Abt. der Zeißwerke geliefert worden, deren Leiter Herrn Dr. Fritz Löwe für das uns bei diesen Anlässen bewiesene Entgegenkommen auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

¹⁴ Die genauen Dimensionen, besonders die der Ausströmungsöffnung, werden bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben werden.

vertikales Einströmen der Fließprobe hervorrufen, mußte bei unserer Anordnung die optische Achse eine Horizontale sein. Das von uns verwendete Mikroskop ist z. B. ein für die Zwecke der Schlierenbeobachtung adaptiertes Horizontal- (Ablese-) Mikroskop nach Engelmann¹⁵. Der Tubus liegt also horizontal und kann durch einen Zahntrieb (Abb. 3) in der Richtung der optischen Achse bewegt werden. Ein zweiter Trieb gestattet ein Verstellen in der Vertikalen. Der Tubus ist ferner um die Achse A in einer horizontalen Ebene drehbar. S ist die dazugehörige Fixierschraube. In der Haupteinstellebene HH befindet sich der Objektisch mit den Klemmfedern zum Einspannen der

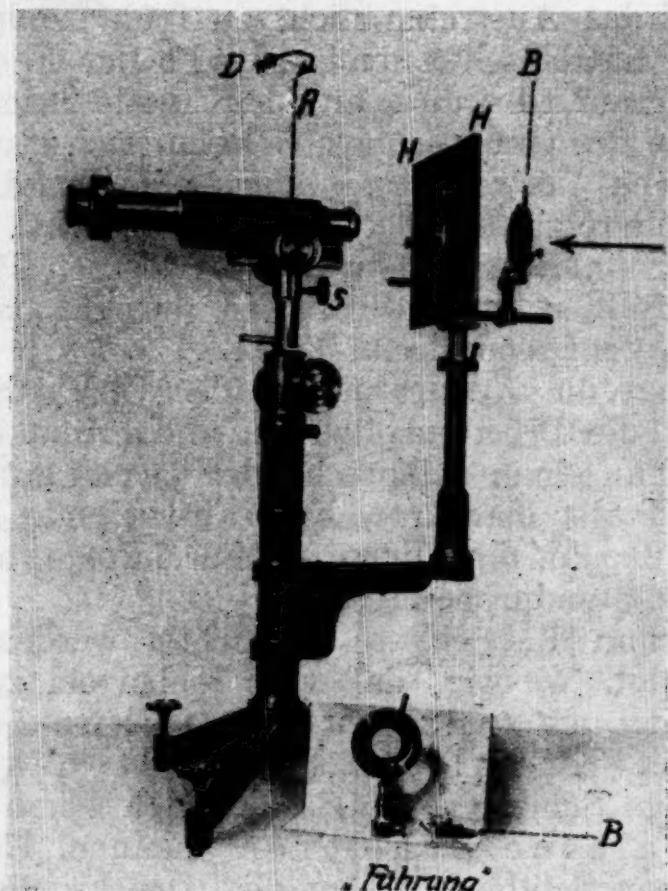


Fig. 3.

Küvette. Das Licht fällt von einem hier nicht gezeichneten Spiegel in der Richtung des Pfeiles auf den Beleuchtungsspalt B. Man arbeitet bei diffusem, z. B. Himmelslicht. Bei künstlicher Beleuchtung bringt man eine mattierte 100kerzige Glühlampe an die Stelle des Spiegels.

Der Beleuchtungsspalt B, Fig. 3, 4 und 5, besitzt eine Weite von z. B. 0.7 mm und ist in ein Metallplättchen eingeschnitten, das mittels einer „Führung“ (Fig. 3 und 5, rechts unten) in einer zu der optischen Achse normalen Ebene drehbar ist. Die Entfernung Beleuchtungsspalt—Haupteinstellebene beträgt bei dem Apparat 6.5 cm .

¹⁵ Beschreibung z. B. bei Emich, Gebrauch der Mikrowagen, Abderhalden, Biochemische Arbeitsmethoden, Abt. I, T. 3 (1921), S. 263.

Als Objektiv wurde das Apertometerobjektiv von Zeiß mit 50 mm Brennweite eingebaut. Die Fassung des Objektivs trägt eine Metallhülse, welche in das Innere des Tubus hineinragt. In diese Hülse paßt eine zweite kleinere, welche in einer Entfernung von 8.75 cm von der Frontlinse des Objektivs den „Tubusspalt“ D trägt. (Vergleiche Fig. 4, die den Horizontalschnitt durch den

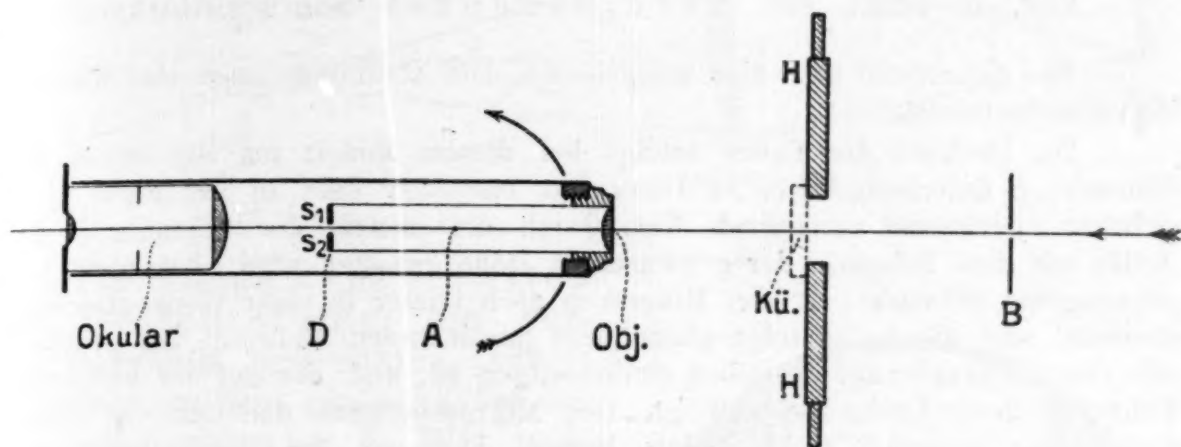


Fig. 4.

optischen Teil darstellt.) Der Spalt D besitzt eine Kantenentfernung von 2.3 mm, kann aber eventuell durch Verschiebung der Backen vergrößert oder verkleinert werden (Fig. 5 unten). Wichtig ist, daß Tubusspalt und Beleuchtungsspalt parallel gerichtet sind. Man kontrolliert dies z. B. bei herausgenommenem Okular.

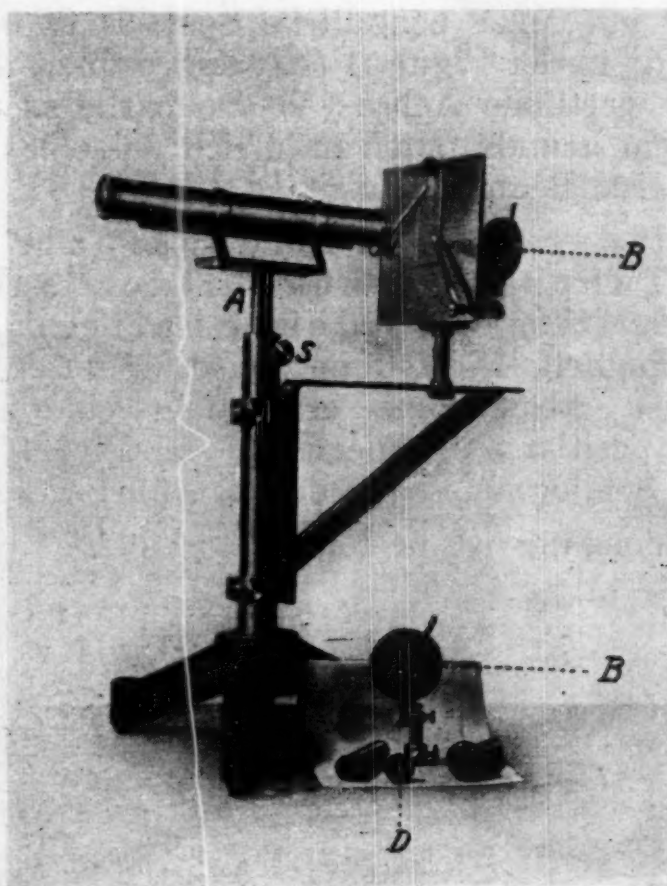


Fig. 5.

vertikales Einströmen der Fließprobe hervorrufen, mußte bei unserer Anordnung die optische Achse eine Horizontale sein. Das von uns verwendete Mikroskop ist z. B. ein für die Zwecke der Schlierenbeobachtung adaptiertes Horizontal- (Ablese-) Mikroskop nach Engelman¹⁵. Der Tubus liegt also horizontal und kann durch einen Zahntrieb (Abb. 3) in der Richtung der optischen Achse bewegt werden. Ein zweiter Trieb gestattet ein Verstellen in der Vertikalen. Der Tubus ist ferner um die Achse A in einer horizontalen Ebene drehbar. S ist die dazugehörige Fixierschraube. In der Haupteinstellebene HH befindet sich der Objektisch mit den Klemmfedern zum Einspannen der

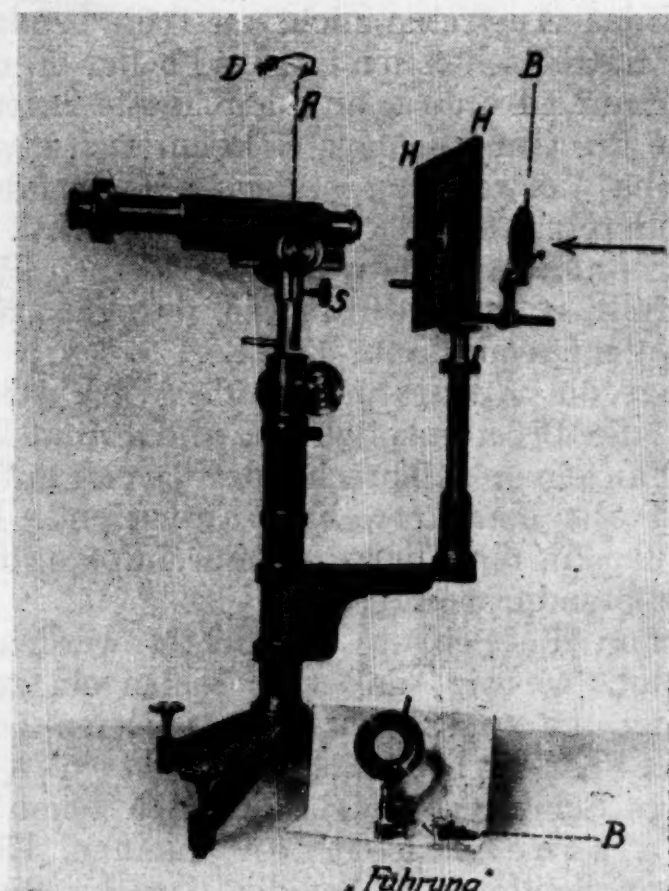


Fig. 3.

Küvette. Das Licht fällt von einem hier nicht gezeichneten Spiegel in der Richtung des Pfeiles auf den Beleuchtungsspalt B. Man arbeitet bei diffusem, z. B. Himmelslicht. Bei künstlicher Beleuchtung bringt man eine mattierte 100kerzige Glühlampe an die Stelle des Spiegels.

Der Beleuchtungsspalt B, Fig. 3, 4 und 5, besitzt eine Weite von z. B. 0.7 mm und ist in ein Metallplättchen eingeschnitten, das mittels einer „Führung“ (Fig. 3 und 5, rechts unten) in einer zu der optischen Achse normalen Ebene drehbar ist. Die Entfernung Beleuchtungsspalt—Haupteinstellebene beträgt bei dem Apparat 6.5 cm.

¹⁵ Beschreibung z. B. bei Emich, Gebrauch der Mikrowagen, Abderhalden, Biochemische Arbeitsmethoden, Abt. I, T. 3 (1921), S. 263.

Als Objektiv wurde das Apertometerobjektiv von Zeiß mit 50 mm Brennweite eingebaut. Die Fassung des Objektivs trägt eine Metallhülse, welche in das Innere des Tubus hineinragt. In diese Hülse paßt eine zweite kleinere, welche in einer Entfernung von 8.75 cm von der Frontlinse des Objektivs den „Tubusspalt“ D trägt. (Vergleiche Fig. 4, die den Horizontalschnitt durch den

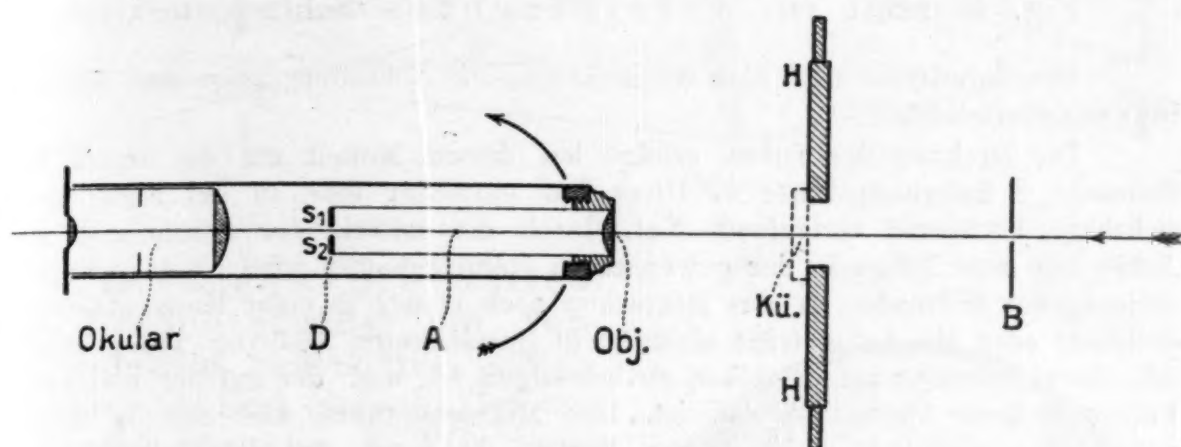


Fig. 4.

optischen Teil darstellt.) Der Spalt D besitzt eine Kantenentfernung von 2.3 mm, kann aber eventuell durch Verschiebung der Backen vergrößert oder verkleinert werden (Fig. 5 unten). Wichtig ist, daß Tubusspalt und Beleuchtungsspalt parallel gerichtet sind. Man kontrolliert dies z. B. bei herausgenommenem Okular.

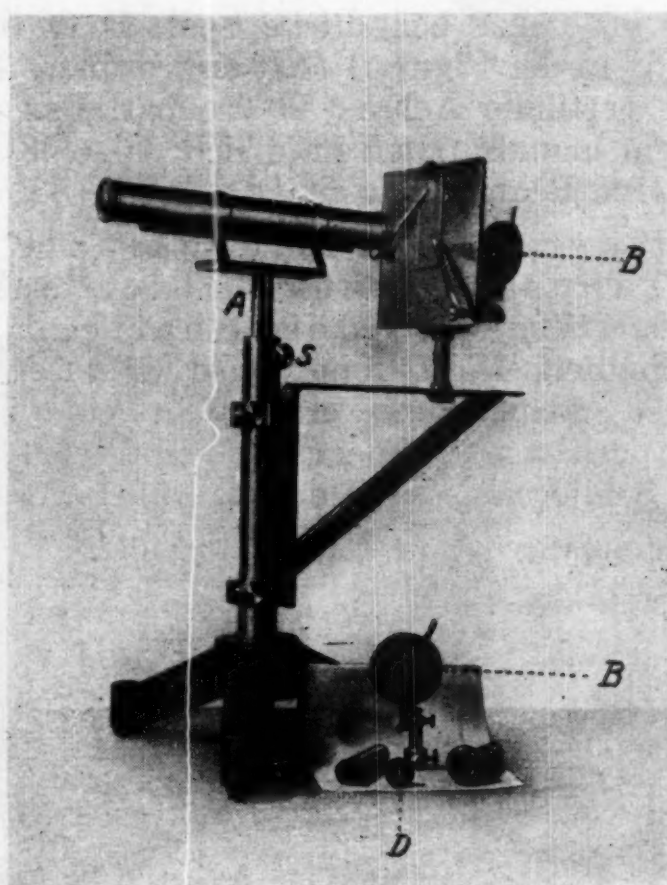


Fig. 5.

Zu den Versuchen wurde vorwiegend das Kompensationsokular (Meßokular) 6 von Zeiß mit verschiebbarem Mikrometerplättchen verwendet. Es zeigte sich aber, daß auch ein Huygens-Mikrometer-Okular 3 oder 4 (eventuell auch 2) bei diesen Versuchen völlig ausreicht. Die Vergrößerungszahl des Apparates (mit Kompensationsokular 6) beträgt 23 bei 202 mm Tubuslänge.

Fig. 5 zeigt ein vereinfachtes Schlierenmikroskop.

Die Zahntriebe sind hier weggelassen. Die Abbildung zeigt eine Küvette in Versuchsstellung.

Die Drehung des Tubus erfolgt bei diesem Modell um die durch die Schraube S fixierbare Achse A. Diese hat entweder eine in der Figur nicht sichtbare, horizontal verlaufende Nut, durch die mittels der Schraube S die Achse mit dem Tubus in der gewünschten Höhe gehalten wird; bei nicht fest angezogener Schraube ist das Mikroskop noch immer in einer Horizontalebene drehbar; oder die Achse trägt einen nicht gezeichneten Stellring, der ebenfalls mit einer Schraube auf derselben zu befestigen ist, und der auf der vertikalen Führung dieser Drehachse aufliegt. Der Mikroskoptubus darf sich in seiner Schiebhülse natürlich nicht drehen lassen, da sonst der Parallelismus der Blendenöffnungen verlorengehe. Zu dem Zwecke ist an der tiefsten Stelle des Tubus eine (in der Abbildung sichtbare) Führungsschiene angebracht.

Gegenüber dem Toepplerschen weist unser Schlierenmikroskop die folgenden Änderungen auf:

1. Ist es ein Horizontalmikroskop, ein Unterschied, der, wie schon erwähnt, in der Notwendigkeit, lotrechte Flüssigkeitsschlieren zu beobachten, begründet ist.

2. Ist der im Tubus befindliche Spalt D (entsprechend dem Pfeil neben c' d' in der Figur 1) fest angeordnet; dagegen ist der Tubus um eine vertikale Achse (A) drehbar. Das ist bei kleinen Drehungswinkeln grundsätzlich natürlich dasselbe, in technischer Hinsicht aber eine Bequemlichkeit.

3. Wird der „Beleuchtungsspalt“ (B) nicht genau im Tubusspalt abgebildet, sondern (vom Objektiv aus betrachtet) vor dem Spalte, d. h. die Toepplersche „empfindliche Einstellung“ wird bei unserer Einrichtung verlassen. Diese Abänderung ermöglicht eine leichte Unterscheidung von positiven und negativen Schlieren, und außerdem kann nun eine Schlierenmessung durchgeführt werden.

Der Strahlengang ist in Fig. 6 skizziert.

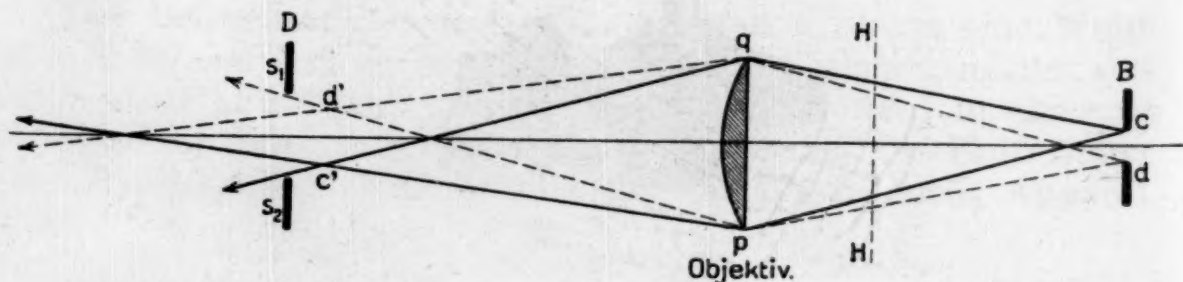
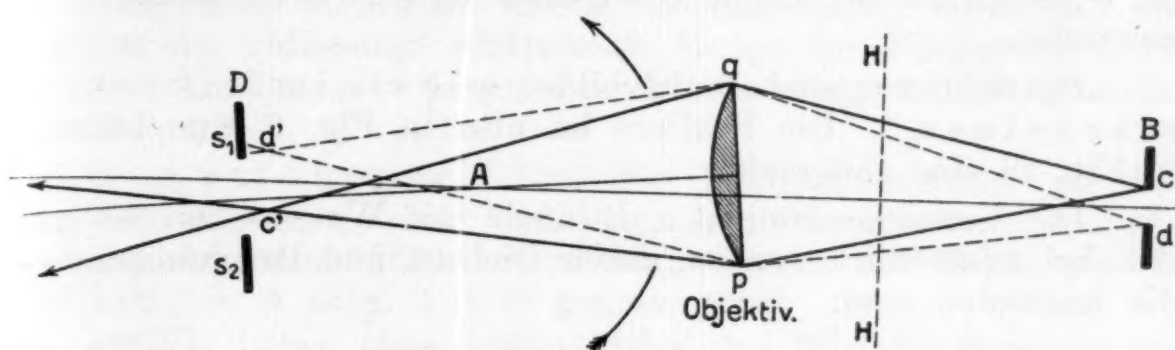


Fig. 6.

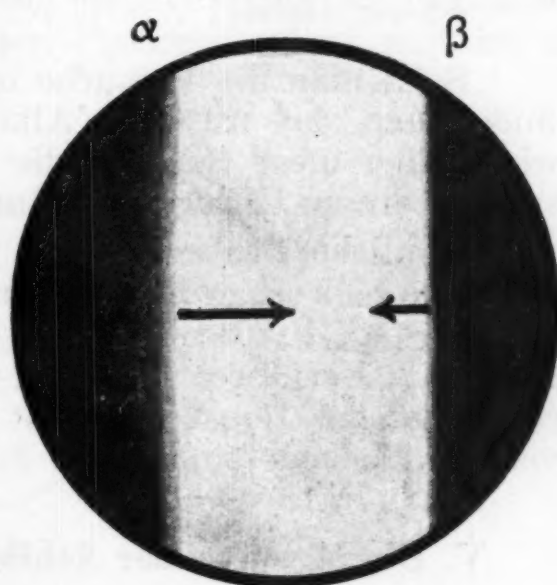
Dreht man den Tubus, z. B. von oben gesehen, entgegen-
gesetzt dem Sinne des Uhrzeigers, vergleiche Fig. 7, so erscheinen,

Fig. 7.



wie Fig. 8 zeigt, zwei Schatten
im Gesichtsfelde: ein ver-
schwommen begrenzter, etwas
hellerer, α , und ein schärfer be-
grenzter, dunkler, β . Wir nen-
nen einfachheitshalber α den
ersten und β den zweiten
Schatten. Über weitere Einzel-
heiten soll an anderer Stelle
berichtet werden.

Fig. 8.

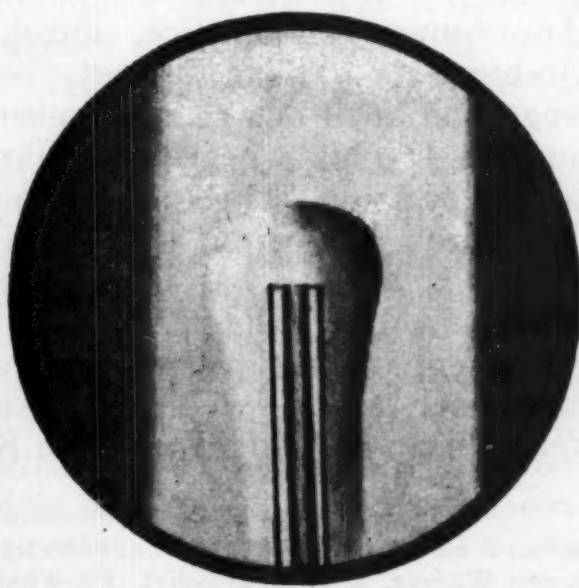
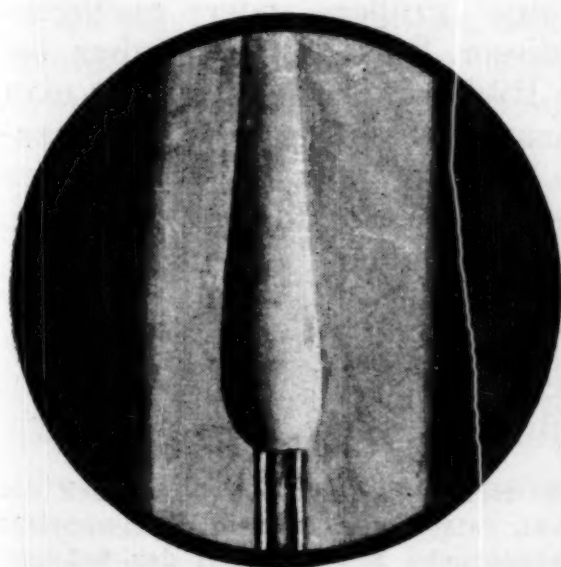


Um ein gutes Bild der
Schliere zu erhalten, muß sie
im verschwommenen Teil des
ersten Schattens oder wenig-
stens in dessen Nähe erscheinen;
die Figuren 9 und 10 zeigen
zwei ausgewählte Fälle, und
man erkennt, daß die Verteilung
von Licht und Schatten eine

erster — zweiter
Schatten.

Fig. 9.

Fig. 10.



Fallende positive Schliere.

Steigende negative Schliere.

verschiedene ist: Fig. 9 zeigt das Bild einer positiven, Fig. 10 das einer negativen Schliere. Im ersteren Fall ist der Schatten der Schliere dem „ersten“ Schatten zugewendet, im letzteren ist der Schlierenschatten vom „ersten“ Schatten abgewendet.

Die Schlieren sind so abgebildet, wie sie im Mikroskop erscheinen¹⁶. Die Schliere ist also in Fig. 9 eine fallende, in Fig. 10 eine steigende.

Die Versuche können z. B. auch mit Wasser und 1%igem Alkohol ausgeführt werden, deren Dichten und Brechungsindices die folgenden sind:

	d	n_D^{20}
Wasser	1·000	1·3331
1%iger Alkohol	0·998	1·3334

Setzt man die Versuche mit verdünnterem Alkohol fort, so findet man, daß 0·3%iger Alkohol eben noch eine Schliere gibt; wir wollen diese Schliere die „Grenzschliere“ nennen. Sie entspricht einem Unterschied im Brechungsindex von rund 10^{-4} .

Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Anwendung der Dvořák'schen Methode und bei Anwendung der „visuellen“ Methode (d. h., Beobachtung mit freiem Auge) gemacht; das Dvořák-Verfahren hatte bei der von uns benutzten Anordnung eine ähnliche Empfindlichkeit wie das Schlierenmikroskop, die visuelle Methode eine etwas geringere.

V. Die Messung der Schlierenstärke nach Robert Rašin.

1. Prinzip. Da die Abbildung der Schliere durch eine Blendenwirkung zustande kommt, so ist einleuchtend, daß eine schwache Schliere eine empfindlichere Einstellung der abblendenden Kante erfordert als eine stärkere Schliere. Die größere oder geringere Annäherung der abblendenden Kante wird bei unserer Anordnung bekanntlich durch eine größere oder geringere Drehung des Tubus besorgt; bei dieser Drehung des Tubus bewegt sich auch das mikroskopische Bild der Schliere. Bringt man nun im Okular eine Skala (Okularmikrometer) an, so ist einzusehen, daß die Strecke, innerhalb welcher man noch bei einer derartigen Bewegung ein deutliches Schlierenbild erzielen kann, größer sein muß bei einer stärkeren, kleiner bei einer schwächeren Schliere. Dieses Prinzip kann in verschiedener Weise zur Schlierenmessung verwertet werden. (Von vornherein könnte man noch an andere Möglichkeiten denken, die Einstellung zu verschlechtern und damit eine Schlierenmessung zu erzielen; die

¹⁶ Die Schlieren, deren Zeichnung ich Hrn. Alber verdanke, der auch die meisten anderen Abbildungen angefertigt hat, entsprechen 1%igem Natriumnitrat gegen Wasser, bzw. umgekehrt. Es wäre angebracht gewesen, mit der Schliere etwas näher an den „ersten“ Schatten heranzurücken, da (s. u.) die empfindlichste Stelle im beginnenden Schatten liegt. Photographische Aufnahmen sind geplant.

einschlägigen Versuche haben aber bisher keine günstigen Resultate ergeben.)

Eine stillschweigend gemachte Voraussetzung ist noch, daß die Standprobe derart im Überschuß angewandt wird, daß die während der „Messung“ eintretende Menge der Fließprobe keine praktisch in Betracht kommende Veränderung der Standprobe herbeiführt.

2. Ausführung. Um die Schlierenmessung zu beschreiben, müssen gewisse Veränderungen angegeben werden, die im mikroskopischen Bilde erscheinen, während der Tubus um die Vertikalachse A (Fig. 3, 4, 5) gedreht wird.

a) Wir haben oben gesehen, daß das Bild der Schliere am schärfsten in dem „ersten Schatten“ (Stelle α in Figur 8) erscheint. In Figur 11 (I) ist dies noch einmal ersichtlich gemacht (doch sind die Buchstaben in diesen Figuren andere, nämlich s anstatt α , und a anstatt β).

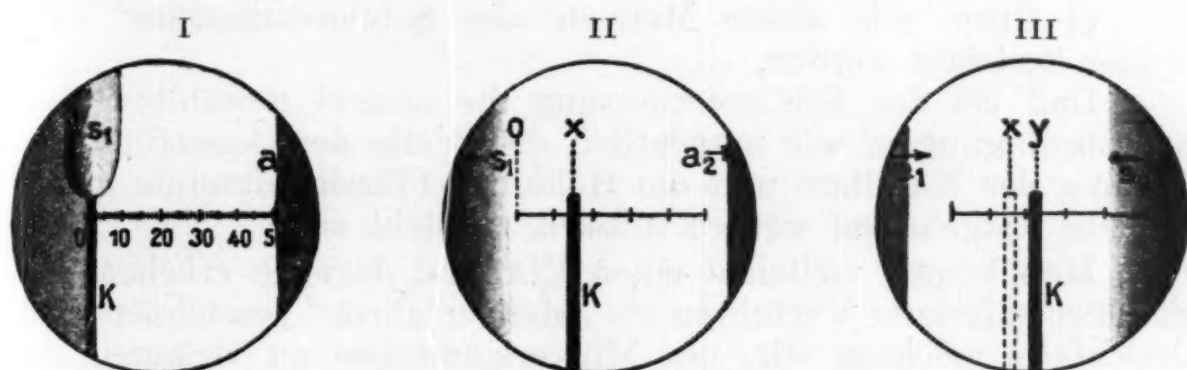


Fig. 11.

Dreht man nun den Tubus, so verblaßt die Schliere mehr und mehr und bei einer bestimmten Tubusstellung verschwindet sie ganz¹⁷. Bei dieser Bewegung ist der Schatten α , bzw. s_1 nach links, der Schatten β , bzw. a_2 nach rechts gewandert, das helle Feld hat sich vergrößert, wie dies aus Figur 11 (II) ersichtlich ist. Je stärker die Schliere, desto größer der Weg ox , der im Okularmikrometer abgelesen wird. Wir nennen diese Schlierenmessung die „einfache Messung“.

b) Dreht man den Tubus weiter, so erscheint jetzt ein blaßer Schatten (vom Charakter des Schattens α in Figur 8) auf der rechten Seite des Gesichtsfeldes; bei einer bestimmten Tubusstellung wird auch die Schliere wieder sichtbar, u. zw. mit entgegengesetzter Schattierung. Diese Stellung sei in Figur 11 (III) festgehalten. Dreht man noch weiter, so rückt der erwähnte Schatten mehr gegen die Mitte des Gesichtsfeldes, zugleich wird die Schliere immer kräftiger, bis sie dann am stärksten hervortritt, wenn die Kapillare etwa in den Schattenrand s_2 eingetreten ist.

¹⁷ Bei stärkeren Schlieren verschwindet bloß die normale Schattierung des Schlierenbildes.

Wir haben also zwei Stellungen des Tubus, in denen die Schliere am stärksten erscheint; umgekehrt kann in diesen Stellungen die schwächste Schliere wahrgenommen werden (*).

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, daß jeder Schliere ein „leeres Intervall“ xy entspricht, d. h. ein Intervall, in dem sie nicht gesehen wird¹⁸. Dieses leere Intervall ist bei den starken Schlieren klein, bei den schwachen Schlieren groß. Damit nun aber den stärkeren Schlieren auch die größeren Zahlen zugeordnet werden, subtrahieren wir von dem Intervall der Schliere Null, d. h. von dem unter * erwähnten Intervall, jeweils das leere Intervall der betreffenden Schliere. Wir nennen diese Art der Beobachtung die „doppelte Messung“. Sie bietet in der Praxis gewisse Vorteile, auf die in einer der nächsten Mitteilungen zurückzukommen sein wird.

Das leere Intervall der Schliere Null ist eine Apparatkonstante, die unter anderem z. B. von der Weite des Tubuspaltes abhängt.

c) Über eine dritte Methode der Schlierenmessung wird später berichtet werden.

Daß bei der Schlierenmessung die einmal gewählten Versuchsbedingungen, wie namentlich die Weite der Ausströmungsöffnung der Kapillare und die Höhe der Flüssigkeitssäule in der Pipette festgehalten werden müssen, versteht sich.

Man könnte vielleicht einen Einwand dagegen erheben, daß das hier skizzierte Verfahren als „Meßverfahren“ bezeichnet wird. Jedenfalls möchten wir, um Mißverständnisse zu verhüten, bemerken, daß zwar die Resultate jeder der drei Meßmethoden reproduzierbar sind, daß aber die Resultate der einen Methode sich quantitativ nicht decken mit denen einer anderen. Es handelt sich eben mit einem Wort um Vergleichswerte, die gestatten, daß man das an sich flüchtige Schlierenbild besser beschreibt als dies bisher möglich gewesen ist.

VI. Schluß.

Am Schlusse dieser ersten Mitteilung sei noch kurz ausgeführt, in welchen Richtungen sich die weiteren Abhandlungen bewegen werden. Ein großer Teil des experimentellen Materials ist abgeschlossen, liegt in Tabellen und Kurven vor, und muß nur noch gesichtet werden; einige Untersuchungen sind noch im Gange.

Beim Durcharbeiten der verschiedenen Systeme (Mischungen) sind einerseits die reinen Substanzen gegen die künstlich verunreinigten geprüft worden, andererseits haben wir festgestellt, wie man unter Benutzung der Schlierenmethode den Gang der Reinigung, namentlich beim Kristallisations- und Destillationsprozeß verfolgen kann. Dabei ist besonders auf das Arbeiten mit geringen Substanzmengen Rücksicht genommen worden.

¹⁸ Siehe die vorige Fußnote.

In diesem Sinne sind untersucht worden die Systeme:

Glyzerin-Wasser (Alber);

Ameisensäure-Wasser (Rašín);

Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid-Äthylenbromid, Äthylenchlorid-Äthylidenchlorid, Bromoform-Chloroform (Häusler);

Benzol-Toluol, Benzol-Xylol, Benzol-Tiophen, Benzol-Alkohol (Rašín), Azeton-Methylalkohol (Schally);

Oxalsäure-Bernsteinsäure (Renzenberg), verschiedene Salzlösungen (Häusler, Schally, Renzenberg).

Gute Dienste leistet die Schlierenmethode endlich bei der Feststellung von Konzentrationsunterschieden, die durch Fermentwirkungen zustande kommen (Alber).

Nachschrift: Vor Erledigung der letzten Korrektur kommt mir die Abhandlung von G. Jaeger, B. 61, 1654 (1928), zu Gesicht, auf die noch kurz verwiesen sei.

Zur Kenntnis der Amyrine I. Dehydrierungsversuche am Amyrin

Von

Otto Brunner

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Unter der Bezeichnung „Resinole“ werden Stoffe verstanden, welche sich als charakteristische Bestandteile von Harzen oder Milchsäften in der Natur vorfinden und die ihrem chemischen Verhalten zufolge als Alkohole oder Phenole aufzufassen sind¹. Definitionen dieser Art, welche zum Teile auf dem örtlichen Vorkommen in der Natur fußen, bringen es natürlich häufig mit sich, daß Körper in eine Gruppe zusammengefaßt werden, welche sich bei fortschreitender Erkenntnis als Glieder mitunter völlig verschiedener Körperklassen erweisen. Auch bei den Resinolen ist bei näherer Betrachtung der einzelnen Vertreter eine gewisse Zweiteilung in chemischer Hinsicht, welche übrigens auch in der Definition selbst begründet ist, nicht zu verkennen. Während nämlich der eine Teil (Urushiol, Guajac-Harzsäuren, Humulon und Lupulon, Lariciresinol usw.) aromatische Bausteine aufweist, besitzt der andere Teil, dessen bekannteste Vertreter die beiden Amyrine und das Lupeol sind, die typischen Eigenschaften hydroaromatischer Körper, wodurch sich für die beiden Gruppen ein wesentlich verschiedenes chemisches Verhalten ergibt.

Da den Amyrinen nach den bisherigen Ergebnissen die Formel $C_{30}H_{50}O$ zukommt, gehören sie der Reihe $C_nH_{2n-10}O$ an, welche man auch unter den natürlichen Alkoholen findet, welche man allgemein unter dem Namen „Sterine“ zusammenfaßt. Der hydroaromatische Charakter und nicht zuletzt die Ähnlichkeit mancher Farbreaktionen der Amyrine mit denen der Sterine ließen sowohl Vesterberg² als auch Tschirch³ die Vermutung aussprechen, daß die Amyrine den Sterinen nahe stünden, und letzterer sieht sogar in den Phytosterinen die Muttersubstanzen der Protoretine. Wenn auch gewisse Beziehungen zwischen den Sterinen und den Amyrinen nicht unwahrscheinlich sind, so weisen doch schon Zinke und Mitarbeiter⁴ darauf hin, daß es nicht angängig sei, auf bloßen Farbreaktionen solche

¹ Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, II. Band, 4. Teil, pag. 129, 151.

² Vesterberg, Ber. 20, 1246 (1887).

³ Tschirch, Ar. 236, 500 (1898); vgl. auch Tschirch, Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., pag. 168–170, 1082–1092.

⁴ Zinke, Friedrich und Rollett, Monatsh. f. Ch. 41, 255 (1920),

Schlüsse aufzubauen und daß das vorhandene Tatsachenmaterial für so weitgehende Folgerungen nicht ausreiche.

Das Ziel nachstehender Arbeit ist nun, durch Anwendung geeigneter Methoden zu Abbauprodukten der Amyrine zu gelangen, um gegebenenfalls die Ergebnisse dieser Untersuchungen mit denen, welche bei den Sterinen gefunden wurden, vergleichen zu können.

Über den Aufbau der Amyrine ist bisher noch wenig bekannt. Die älteren Arbeiten⁵ brachten keine nennenswerten Ergebnisse. Buri⁶ folgerte als erster aus der Bildung eines Monoacetylproduktes, daß das Amyrin ein einwertiger Alkohol sein müsse. Ciamician⁷ führte die Zinkstaubdestillation durch und erhielt hierbei Toluol, *m*- und *p*-Äthylmethylbenzol und Äthyl-naphthalin. Erst Vesterberg⁸ gelang es 1887, die Acetate in zwei Isomere zu zerlegen, durch deren Verseifung er dann das α -Amyrin und das β -Amyrin rein erhielt. Er untersuchte ferner die Einwirkung von Brom auf die Acetate und konnte auch zeigen, daß bei der Behandlung der beiden isomeren Alkohole mit PCl_5 keine Chloride, sondern die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, das *d*- α -Amyren bzw. *d*- β -Amyren entstehen. Führte er jedoch beim α -Amyrin die Wasserabspaltung mit P_2O_5 durch, so erhielt er den optischen Antipoden, das *l*- α -Amyren. Weiters führte er die Amyrine durch Behandeln mit Eisessig-Chromsäure in die entsprechenden Amyrone, die Acetate in die Oxyamyrinacetate über, welche letztere er in Parallele stellte mit der von Schroetter aufgefundenen Umwandlung von Borneolacetat in Oxyisocampher. Eingehend wurden die Amyrine auch von Zinke und seinen Schülern⁹ untersucht. Er verbesserte zunächst die von Tschirch¹⁰ angegebene Trennungsmethode über die Benzoate und ermöglichte so eine weniger langwierige und leichtere Darstellung der beiden Alkohole. Durch Einwirkung von Brom erhielt er aus dem α -Amyrinbenzoat ein schön kristallisierendes α -Mono-Bromamyrinbenzoat, während das β -Produkt unter gleichzeitiger Bromwasserstoffentwicklung ein Dibrombenzoat gab. Sowohl Zinke als auch Rollett¹¹ studierten ferner die Einwirkung von Oxydationsmitteln und konnten, indem sie die Amyranone mit Benzoylchlorid reagieren ließen, die Benzoate der Enolformen, die sogenannten Amyrenolbenzoate, fassen. Schließlich bestimmte noch Dischendorfer¹² die Schmelzdiagramme von Gemischen der isomeren Benzoate, Formiate, Anisate und *m*-Nitrobenzoate.

Von den in Betracht kommenden Abbaureaktionen erschien mir die Methode der Dehydrierung zunächst als die lohnendste. Wenngleich ihre Ergebnisse wegen des pyrogenen Charakters nur mit einiger Vorsicht aufzunehmen sind, so ist sie doch diejenige, die am schnellsten zu faßbaren Reaktionsprodukten zu führen vermag. Außerdem bietet hier das Verschwinden meh-

⁵ Rose, Ann. 13, 191 (1835), 32, 297 (1839), 40, 307 (1841); Hess, Ann. 29, 137 (1839); Johnston, Ann. 44, 338 (1842); Baup, Journ. pharm. (3) 20, 321 (1851), Journ. prakt. Chem. 55, 83, Ann. 80, 312; Flückiger, Pharm. Journ. 1874, 142, Neues Repertor. 24, 220 (1875); Buri, Neues Repertor. 25, 193 (1876); Stenhouse und Groves, Ann. 180, 254 (1876); Hesse, Ann. 192, 179 (1878).

⁶ Buri, l. c.

⁷ Ciamician, Ber. 11, 1344 (1878).

⁸ Vesterberg, Ber. 20, 1242 (1837), 23, 3186 (1890), 24, 3834, 3836 (1891); Ann. 428, 243, 247 (1922).

⁹ Zinke und Mitarbeiter, Monatsh. f. Ch. 41, 253 (1920), 42, 439 (1921).

¹⁰ Tschirch, Ar. 236, 240.

¹¹ Rollett und Mitarbeiter, Monatsh. f. Ch. 43, 413, 685 (1923); 45, 519 (1924), 47, 441 (1926).

¹² Dischendorfer, Monatsh. f. Ch. 46, 399 (1925).

rerer Isomeriemöglichkeiten eher die Aussicht, zu Verbindungen bekannterer Körpergruppen zu gelangen.

Unter den Dehydrierungsmethoden ist die Schwefeldehydrierung die bisher am meisten angewandte. Während sie bei der Aufklärung der Mono- und Sesquiterpene äußerst wertvolle Ergebnisse zeitigte, versagte sie bei den Amyrinen vollständig. Wurde ein Gemenge von Amyrin und Schwefel erhitzt, so trat unmittelbar nach dem Schmelzen der Masse unter lebhaftem Schäumen und unter Verkohlung vollständige Zersetzung ein, welche auch durch Wahl verschiedener Versuchsbedingungen nicht hintangehalten werden konnte.

Anders verhielt es sich mit der katalytischen Dehydrierung. Sie wurde nach dem von Diels und Gädke¹³ angegebenen Verfahren mit 10%iger Palladium-Tierkohle ausgeführt und ergab — wenn auch in keineswegs guter Ausbeute — aromatische Kohlenwasserstoffe.

Da die Isomerie des α - und β -Amyrins mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit bei der Dehydrierung zum Verschwinden gebracht wird — eine Annahme, für welche in einer späteren Abhandlung der Beweis erbracht werden soll —, wurde mit Rücksicht auf die mühsame Trennung der beiden Alkohole das Gemisch der beiden als Ausgangsmaterial gewählt. Das Rohamyrin war in bekannter Weise durch Behandlung des Elemiharzes mit Alkohol gewonnen und zur vollständigen Entfernung anhaftender Verunreinigungen mehrmals abwechselnd aus Äther-Alkohol und Essigester umkristallisiert worden. Die fein gepulverte Substanz wurde dann mit dem Katalysator innig vermischt und im Metallbad erhitzt. Die besten Ausbeuten wurden erhalten, wenn die Temperatur des Bades durch ca. 100 Stunden auf etwa 300° gehalten und erst gegen Schluß bis 340° gesteigert wurde. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmasse mit Äther erschöpfend extrahiert und der gelbbraune, stark gelbgrün fluoreszierende Extrakt im Vakuum fraktioniert. Die niedrigen Fraktionen (bei 12 mm bis etwa 200°) wurden nun einzeln mit alkoholischer Pikrinsäurelösung behandelt, wobei intensiv rote Pikrate in Form feiner Nadelchen erhalten wurden. Sie wurden zunächst auf Ton abgepreßt und dann aus pikrinsäurehaltigem, am Schluß einmal aus reinem Alkohol umgelöst. Es gelang so zwei verschiedene Pikrate zu erhalten, von denen das eine im Vakuumröhrchen bei 132° schmolz, während das andere höher schmelzende nicht zu einem konstanten Schmelzpunkt gebracht werden konnte. Beim Zerlegen mit Lauge lieferte das bei 132° schmelzende Pikrat einen flüssigen Kohlenwasserstoff, der auch in Kältemischung nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und dessen Molekulargewicht zu 179 gefunden wurde. Mit Anthrazenpikrat gemischt, schmolz das Pikrat erheblich tiefer; es scheint sich somit hier um ein substituiertes Naphthalin zu handeln. Versuche, durch Substitution zu kristalli-

¹³ Diels und Gädke, Ber. 58, 1231 (1925).

sierenden Derivaten zu gelangen, scheiterten an der geringen Menge verfügbarer Substanz.

Das höher schmelzende Pikrat gab beim Zerlegen einen Kohlenwasserstoff, welcher kristallisiert erhalten wurde. Durch Umlösen aus Alkohol und Sublimation im Hochvakuum bei 100 bis 110° konnte der Schmelzpunkt auf 87° gebracht werden. Die Molekulargewichtsbestimmung (Mikro-Rast) ergab im Mittel einen Wert von 197. Auch hier reichte die vorhandene Menge nicht zur Darstellung von Derivaten aus.

Die über 200° siedenden Anteile gaben beim Abkühlen eine kolophoniumähnlich aussehende Masse, welche auf Grund der Ergebnisse der Elementaranalyse noch sauerstoffhaltig war. Es gelang nicht, irgendwelche kristallisierte Verbindungen daraus zu erhalten. Bei neuerlichem Erhitzen mit Palladium-Tierkohle konnte eine weitere geringe Menge der niedrigen Kohlenwasserstoffe gewonnen werden.

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit denen, welche von Diels und Mitarbeitern¹⁴ beim Cholesterin und von Schmid und Zentner¹⁵ beim Sitosterin erhalten wurden, so ist es vor allem auffällig, daß bei der katalytischen Dehydrierung der Amyrine im Gegensatz zu den beiden untersuchten Sterinen nur niedrige Kohlenwasserstoffe aufgefunden werden konnten. Ihre Konstitution konnte mit Rücksicht auf die geringe zur Verfügung stehende Menge nicht bestimmt werden, doch hoffe ich in Kürze Näheres berichten zu können.

Experimenteller Teil.

Dehydrierung mit Schwefel.

20 g Rohamyrin, welches in bekannter Weise aus Elemiharz dargestellt und durch mehrmaliges Umlösen aus Ätheralkohol und Essigester gereinigt worden war, wurden mit der gleichen Menge fein gepulverten Schwefels in der Reibschale innig verrieben und in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr im Metallbad allmählich erhitzt. So wie die Masse gerade zu schmelzen begann, wurde die Temperatur konstant gehalten; während der nun bald einsetzenden lebhaften Reaktion wurde sogar durch Entfernung des Brenners die Temperatur gemäßigt. Nach kurzer Zeit — wenn nicht schon überhaupt bei Einsetzen der Reaktion — begann sich das Reaktionsgemisch unter Aufschäumen und unter Verkohlung zu zersetzen. Erhöhung oder Verminderung der zugesetzten Schwefelmenge oder allmähliches Eintragen desselben blieben ohne Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Auch Versuche, die Schwefeldehydrierung unter vermindertem Druck durchzuführen oder durch Zusatz von Phosphortrisulfid die Reaktionstemperatur herabsetzen zu können, zeigten keinen Erfolg.

¹⁴ Diels und Mitarbeiter, Ber. 58, 1231 (1925); 60, 140 (1927); Ann. 459, 1 (1927).

¹⁵ Schmid und Zentner, Monatsh. f. Ch. 48, 47 (1927); 49, 96 (1928).

Katalytische Dehydrierung.

60 g Rohamyrin, welches wie oben vorbehandelt war, wurden mit 20 g 10%iger Palladium-Tierkohle, die nach der Vorschrift von Diels¹⁶ dargestellt worden war, innig vermengt und in einem Reaktionsgefäß mit angeschmolzenem Steigrohr im Metallbad auf 250° erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Wasserabspaltung und die Masse gerät in lebhaftes Sieden. Die Temperatur wurde langsam auf 290° gesteigert und durch 100 Stunden auf dieser Höhe gehalten. Nach Ablauf dieser Zeit wurde noch durch weitere 24 Stunden auf 320° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde nun mit Äther so lange im Soxhlet extrahiert, bis der ablaufende Äther keine merkliche Fluoreszenz mehr zeigte. Der Extrakt war gelbbraun gefärbt und zeigte im auffallenden Licht intensiv hellgrüne Fluoreszenz. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum bei 12 mm destilliert und nachstehende Fraktionen aufgefangen:

- Fraktion I: 120—130°: 6.5 g eines schwach gelbstichigen Öles.
" II: 130—150°: 7.3 g " " "
" III: 150—190°: 3 g hellgelbes Öl.
" IV: 190—250°: rötlichgelbes, sehr zähes Harz.
" V: Rückstand.

Fraktion I: Zur rohen Reinigung wurde das Öl zunächst mit einer heißen gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sich die Lösung tief dunkelrot färbte. Beim Erkalten schied sich, nachdem zuerst überschüssige Pikrinsäure auskristallisiert war, ein intensiv rotes Pikrat in Form feiner, verfilzter Nadelchen ab. Es wurde nebst der überschüssigen Pikrinsäure abgesaugt, auf Ton abgepreßt, einmal aus Alkohol umgelöst und dann durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Lauge zerlegt. Die ätherische Lösung wurde dann so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses keine Färbung mehr annahm, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Das zurückbleibende Öl wurde der Destillation im Röhrchen bei 12 mm unterworfen. Es wurden so 1.74 g eines fast farblosen dünnflüssigen Öles erhalten.

Dieses Öl wurde nun neuerlich mit der berechneten Menge Pikrinsäure umgesetzt und das Pikrat durch Umlösen aus Alkohol, der eine kleine Menge Pikrinsäure enthielt, gereinigt. Das reine Pikrat schmolz im Vakuumröhrchen scharf bei 131—132°.

Aus diesem Pikrat wurde nun durch Behandeln der ätherischen Lösung mit verdünnter Lauge der Kohlenwasserstoff regeneriert. Er stellte, nachdem er im Röhrchen bei einer Luftbadtemperatur von 80—90° im Hochvakuum destilliert worden war, ein ganz schwach gelbstichiges, fast farbloses Öl vor, welches, auch in eine Kältemischung gebracht, keine Kristalle abschied.

Diels und Mitarbeiter, l. c.

4.580 mg Substanz gaben 15.350 mg CO₂ und 3.725 mg H₂O.
Gefunden: 91.43% C, 9.20% H.

0.5273 g Substanz erniedrigten, in 17.65 g Benzol gelöst, den Schmelzpunkt um 0.874°.

Gefunden: M = 179.

Da das Molkulargewicht dem des Anthrazens (= 178) sehr nahe lag und auch der Schmelzpunkt des Pikrates nur um einige Grade tiefer war, als der des Anthrazenpikrates, wurde dennoch, obwohl die Substanz auch beim Animpfen mit reinem Anthrazen nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, der Mischschmelzpunkt bestimmt. Wie erwartet, ergab sich hiebei eine starke Depression (10°).

Fraktion II wurde genau so behandelt wie Fraktion I, wobei sich gegenüber letzterer kein wesentlicher Unterschied ergab. Es erübrigt sich daher, auf die Aufarbeitung näher einzugehen.

Es wurde auch versucht, den über das Pikrat gereinigten Kohlenwasserstoff in das Sulfamid überzuführen, in der Hoffnung, so zu einer gut kristallisierenden Verbindung zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde der Kohlenwasserstoff (ca. 1 g) in einen großen Überschuß von Chlorsulfonsäure (12 cm³) allmählich eingetragen, wobei äußerst lebhafte Reaktion erfolgte. Das Reaktionsprodukt wurde sodann auf Eis ausgegossen und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde die Chloroformlösung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein öliges Rückstand, der in Alkohol gelöst und in Wasser gegossen wurde. Da er sich auch hiebei wieder ölig abschied, wurde er durch Zugabe von verdünnter Lauge in Lösung gebracht, filtriert und durch vorsichtiges Ansäuern wieder gefällt. Dadurch gelang es, den Niederschlag zwar in fester Form, jedoch amorph zu erhalten. Alle weiteren Versuche, das Produkt zur Kristallisation zu bringen, blieben ohne Erfolg.

Fraktion III wurde mit 3.5 g Pikrinsäure, welche in Alkohol heiß gelöst waren, versetzt. Beim Erkalten schieden sich dunkelrote Nadelchen ab, die mehrmals aus pikrinsäurehaltigem Alkohol umgelöst wurden. Hiebei stieg der Schmelzpunkt der Kopffractionen an, ergab jedoch bei mehrmaligem Umlösen stark schwankende Werte. Da somit die einheitliche Zusammensetzung eines Pikrates anscheinend nicht erreicht werden konnte, wurde das Produkt durch Behandeln mit Lauge zerlegt und der ausgeätherte Kohlenwasserstoff im Hochvakuum im Röhrchen destilliert. Das übergehende Öl erstarrte hiebei größtenteils. Die Kristalle wurden auf einem gehärteten Filter abgepreßt, aus Eisessig und Alkohol umgelöst und im Hochvakuum bei 100—110° sublimiert, bis bei neuerlicher Wiederholung des Reinigungsverfahrens der Schmelzpunkt nicht mehr stieg. Die so erhaltene Substanz, deren Lösungen blau fluoreszierten, bildete weiße Blättchen, welche bei 87° schmolzen.

2.765 mg Substanz gaben 9.220 mg CO_2 und 2.560 mg H_2O .

Gefunden: 90.97% C, 10.36% H.

Molekulargewichtsbestimmung (Mikro-Rast): 0.440 mg Substanz erniedrigten, mit 5.417 mg Kampfer verschmolzen, den Schmelzpunkt um 16.5° .

Gefunden: $M = 197$.

Fraktion IV stellte eine rötlichgelbe, harzige Masse vor, die allen Versuchen, kristallisierte Verbindungen daraus zu erhalten, widerstand. Da die Elementaranalyse noch Sauerstoffgehalt anzeigte, wurde die Fraktion einer neuerlichen Dehydrierung unterworfen. Hierbei wurden noch geringe Mengen der niedrigeren Fraktionen erhalten.

Auch aus Fraktion V konnten bisher keine einheitlichen Verbindungen erhalten werden.

Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen

(IV. Mitteilung)

Phenole und Amine

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Paul Baron Fireks und Matthias Muchitsch

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Die vorliegende Abhandlung stellt im Zusammenhang mit den vorausgegangenen Mitteilungen¹ eine Erweiterung der von R. K r e m a n n auf thermoanalytischer Basis ausgeführten Untersuchungen² über die Verbindungsbildung schwach saurer und schwach basischer Komponenten dar. Bis jetzt wurden von mir in absolut alkoholischer Lösung Systeme untersucht, die neben verschiedenen Aminen Stoffe enthielten, deren saurer Charakter ganz oder doch vorwiegend durch die Anwesenheit einer oder mehrerer Karboxylgruppen bestimmt ist.

Außer der Karboxyl- vermag u. a. auch die Hydroxylgruppe für sich und besonders in Gegenwart negativierender Reste Wasserstoffionen abzuspalten und so dem Molekül die Eigenschaften einer Säure zu verleihen. Die bekanntesten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Phenole. Sie verhalten sich wie sehr schwache Säuren und wurden daher in Fortsetzung der eingangs erwähnten Arbeiten mit Ammoniak und mit einer Reihe aliphatischer und aromatischer Amine kombiniert, in absolut äthylalkoholischer Lösung auf die Verbindungsbildung mit den angeführten Basen konduktometrisch untersucht. Die Ergebnisse bringt die vorliegende Mitteilung.

In den folgenden Systemen ist mindestens der Charakter der sauren Komponente stets nur sehr schwach ausgeprägt, so daß sich häufig Kurvenbilder ergeben, die dem Typus II³ angehören. Das Verhältniss ist mithin oftmals nicht durch die Lage des Maximums in der Molbruch-Leitfähigkeitskurve, sondern durch die Lage des maximalen Wertes von $\Delta = \kappa - \kappa_{\Sigma}$ gegeben, wenn

$$\kappa_{\Sigma} = \kappa_S + \kappa_B - \kappa_A \quad \text{und}$$

κ die gemessene Leitfähigkeit des Systems,

¹ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 47, 119, 533, 713.

² R. Kremann, Monatsh. f. Ch. 46, 193.

³ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 47, 715, III. Mitteilung.

κ_S die gemessene Leitfähigkeit der sauren und

κ_B die gemessene Leitfähigkeit der basischen

Komponente stets ohne Abzug von κ_A , der gemessenen Eigenleitfähigkeit des nach der Kalkmethode getrockneten Äthylalkohols, bedeutet. Diese betrug im allgemeinen nicht über $2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$.

Die geringe Säurestärke der angewandten Phenole — es wurden Systeme mit Phenol, Brenzkatechin, Resorzin und Hydrochinon gemessen, — bedingt in alkoholischer Lösung eine weitgehende solvolytische Spaltung der gebildeten salzartigen Verbindungen. Diese gibt sich als Gleichgewichtszustand in einem vollkommen steten Verlauf der durchaus abgerundeten und verflachten Leitfähigkeitskurven und wohl auch in einer Verschiebung der Maxima zu erkennen. Über das Stetig- und Flachwerden der Kurven als Folgeerscheinung der Solvolyse wurde in den früheren Mitteilungen gesprochen. Nach welcher Seite aber eine eventuelle Verschiebung der Maxima unter dem Einfluß der solvolytischen Spaltung erfolgt, ob diese ins Gebiet der stärkeren Base oder schwächeren Säure abwandern, ergibt sich ohneweiters aus dem Massenwirkungsgesetz. Da durch einen Überschuß der stärkeren Komponente, die weitergehend dissoziiert ist, die Solvolyse in erhöhtem Maße zurückgedrängt wird, herrscht in den Gebieten mit einem das Verhältniss Säure zu Base überschreitenden Phenolgehalt stärkere Solvolyse als in den entsprechenden Lösungen mit überschüssigem Amingehalt. Mit der solvolytischen Spaltung ist in den vorliegenden Fällen eine Erniedrigung des Leitvermögens verbunden. Deshalb wandern die Maxima in das Gebiet, in dem die stärkere Base vorherrscht, ab. Diese Erscheinung wurde bei der Beurteilung der Verhältnissverhältnisse stets in Betracht gezogen. Deshalb wurde in Fällen, die keine ganz eindeutige Auslegung zulassen, bei der Angabe des Vereinigungsverhältnisses der sauren mit der basischen Komponente das phenolreichere bevorzugt. Es kommt also den Maximawerten in den phenolreicheren Gebieten eine größere Bedeutung als in den basischen Gebieten zu.

Die Lösungen wurden durch direkte Einwägen der reinen Substanzen hergestellt und die der aliphatischen Amine nach gehöriger Verdünnung mit Wasser titrimetrisch mit Salzsäure unter Anwendung von Methylrot als Indikator überprüft. Die ammoniakalischen Lösungen wurden durch Einleiten von Ammoniakgas, das aus Ammonchlorid und Kalk erhalten und in Trockentürmen und durch Kältemischungen gekühlten Kondensationsröhren getrocknet und gereinigt wurde, hergestellt. Ihr Gehalt wurde maßanalytisch bestimmt.

Alle Versuche wurden bei 25°C vorgenommen. Bei der Angabe der Molbrüche und der Verhältnissverhältnisse bezieht sich der Zähler auf die sauren, der Nenner auf die basischen Komponenten. Auf den Abszissen der Figuren sind die Molbrüche

Säure : Base nach fallenden Werten eingetragen. Auf Verbindungsbildung wird aus dem Auftreten maximaler Leitfähigkeits- oder Δ -Werte geschlossen und das Verhältniss aus der Lage dieser ausgezeichneten Punkte abgelesen. Alle prozentuellen Angaben beziehen sich auf Molprocente.

Systeme mit Phenol.

Die einfachste aromatische Verbindung, die ihren Säurecharakter allein der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe verdankt, ist das Phenol. Seine Dissoziationskonstante beträgt in wässriger Lösung nach Lundén⁴ $1.09 \cdot 10^{-10}$. Infolge dieser äußerst schwach sauren Eigenschaften sind die Phenolate in wässriger Lösung weitgehend hydrolysiert, und es ist zu erwarten, daß sie auch in Alkohol eine starke Solvolyse erleiden. Das Experiment bestätigt diese Erwartung: in allen im folgenden konduktometrisch untersuchten Systemen mit Phenol geht die Leitfähigkeitskurve, den über ein weites Gebiet nachweisbaren solvolytischen Gleichgewichtszuständen entsprechend, vollkommen stetig und stark abgerundet vom sauren ins basische Gebiet über.

Um der starken Alkoholyse zu begegnen und dadurch den Nachweis der Verbindungsbildung und besonders die Ermittlung des Verhältnisses präziser zu gestalten, wurden die Messungen häufig in konzentrierten Lösungen vorgenommen. Messungen derselben Systeme in größerer Verdünnung geben ein Mittel zur Erkennung einer eventuellen Assoziation. Die Untersuchungen der verdünnten Lösungen stoßen jedoch häufig auf Schwierigkeiten, die Werte verlieren oft an Sicherheit, und die Kurven verlaufen so flach, daß die Abweichungen von der Geraden vielfach innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen. Aber auch in konzentrierten Lösungen werden die Fehler recht bemerkbar. Dies ist besonders in den Systemen mit den schwachen Arylaminen (Anilin, Toluidin) der Fall (Fig. 4).

Die Ergebnisse sind in der beigegefügtten Tabelle I enthalten. Die in Klammer gesetzten Werte sind interpoliert.

Die Tabelle zeigt, daß in allen Systemen mit Phenol und

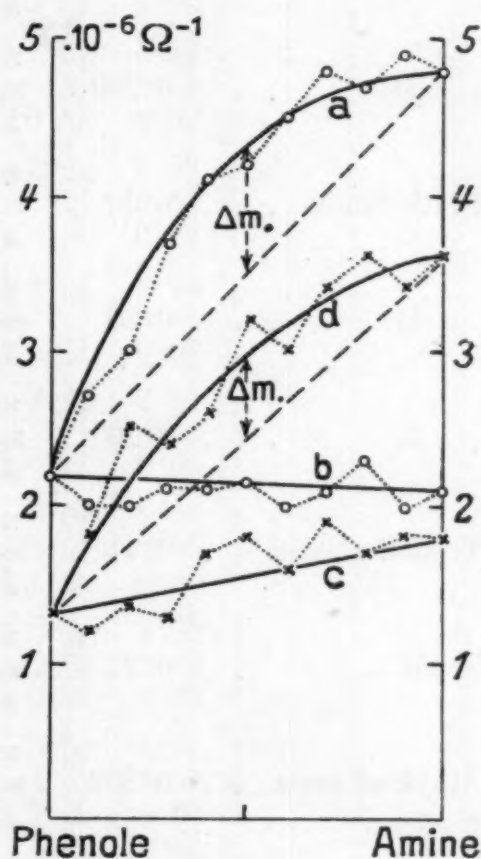


Fig. 1⁵.

⁴ Lundén, Zeitschr. f. phys. Ch. 70, 253.

⁵ Resorzin a mit o-, b mit p-Phenylendiamin 0.2 mol.; Hydrochinon c mit o-, d mit p-Phenylendiamin 0.1 mol.

Tabelle I. Phenol

a) Nach Versuchen
b) Nach Versuchen

Amine	Molare Konz.		M o l p r o z e n t e					
			100	90	80	70	65	60
a) Ammoniak	0·303	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·22	4·22	5·26	5·88	6·02	6·06
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·22	(1·4)	(2·0)	2·55		(2·9)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	2·8	3·26	3·33		3·2
a) "	0·196	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·15	2·42	3·12	3·64	3·80	3·92
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·15	(0·6)	(1·0)	1·3		1·6
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·8	2·1	2·3		2·3
a) "	0·100	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·09	1·08	1·72	1·90	2·05	2·10
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·09	(0·3)	(0·5)	(0·7)		(0·9)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·8	1·2	1·2		1·2
a) Diäthylamin . . .	0·30	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·23	4·75	5·82	6·40	6·65	6·68
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·23	(0·9)	(1·5)	2·00		(2·48)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	3·8	4·3	4·40		4·2
a) "	0·20	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·17	3·25	4·12	4·63	4·75	4·82
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·17	(0·7)	(1·1)	(1·5)		(1·8)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	2·6	3·0	3·1		3·0
a) "	0·10	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·10	1·62	2·22	2·58	2·67	2·70
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·10	(0·5)	(0·72)	(0·95)		(1·15)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·1	1·5	1·6		1·50
a) Trimethylamin . .	0·41	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·30	4·18	5·25	5·82	5·95	6·08
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·30	(1·0)	(1·5)	(1·9)		(2·3)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	3·2	3·7	3·9		3·8
a) "	0·21	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·19	2·40	3·15	3·66	3·80	3·87
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·19	(0·6)	(1·0)	(1·3)		(1·5)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·8	2·2	2·4		2·4
a) Äthylendiamin . .	0·202	$\kappa \cdot 10^3 \Omega$	0·17	3·68	4·45	5·12	5·37	5·52
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^3 \Omega$	0·17	(1·0)	(1·5)	1·98		(2·3)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	2·7	2·9	3·14		3·2
a) "	0·102	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·11	1·36	1·90	2·28	2·39	2·60
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·11	(0·6)	(0·9)	(1·2)		(1·4)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·8	1·0	1·1		1·2
b) "	0·065	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·08	1·02	1·38	1·72	1·76	1·82
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·08	(0·4)	(0·6)	(0·8)		(0·9)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·6	0·8	0·9		0·9
a) Benzylamin	0·20	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·17	1·44	1·83	2·02	2·16	2·24
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·17	(0·4)	(0·7)	(0·9)		(1·0)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·0	1·1	1·1		1·2
b) "	0·10	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·10	0·85	1·05	1·41	1·50	1·54
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·10	(0·2)	(0·35)	0·5		0·6
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·6	0·7	0·9		0·9
a) Anilin	2·0	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	4·02	4·16	4·25	4·50	4·41	4·50
a) o-Phenylendiamin .	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·16	0·15	0·16	0·16		0·18
a) m- "	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·16	0·15	0·17	0·20		0·19
a) p- "	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·16	0·20	0·22	0·27		0·30
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega^1)$	0·16	0·19	0·22	0·25		0·28
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·01	0·00	0·02		0·02

1) Zwischen κ_{100} und κ_0 linear interpoliert.

Phenol und Amine.

mit M. Muchitsch.
mit P. B. Fircks.

Phenol
versuchen
versuchen

ernte

60

6.06
(2.9)
3.2

3.92
1.6
2.3

2.10
(0.9)
1.2

6.68
(2.48)
4.2

4.82
(1.8)
3.0

2.70
(1.15)
1.50

6.08
(2.3)
3.8

3.87
(1.5)
2.4

5.52
(2.3)
3.2

2.60
(1.4)
1.2

1.82
(0.9)
0.9

2.24
(1.0)
1.2

1.54
0.6
0.9

4.50
0.18
0.19

0.30
0.28
0.02

Phenol									Graph. Darst.	Typ.	Verbin- dun- gen ²⁾
55	50	45	40	35	30	20	10	0			
6.12	6.15 3.14 3.01	6.10	6.10 (3.4) 2.7	6.05	5.90 (3.7) 2.2	5.55 (3.9) 1.7	5.08 4.1 1.0	4.25 4.25 0.00	Fig. 4	II	2:1
3.90	4.00 1.78 2.22	4.00	3.95 (2.0) 2.0	3.95	3.90 (2.2) 1.7	3.58 (2.4) 1.2	3.26 (2.6) 0.6	2.74 2.74 0.00			
2.15	2.15 1.05 1.10	2.15	2.09 (1.2) 0.9	2.06	2.00 (1.3) 0.7	1.95 (1.4) 0.5	1.84 (1.5) 0.3	1.62 1.62 0.00			
6.80	6.80 2.95 3.85	6.77	6.72 (3.4) 3.3	6.62	6.62 3.75 2.87	6.35 (4.2) 2.1	5.90	5.05 5.05 0.00	—	II	2:1
4.87	4.90 2.12 2.78	4.85	4.90 (2.4) 2.5	4.87	4.85 (2.7) 2.1	4.46 (3.0) 1.5	4.21	3.48 3.48 0.00			
2.70	2.75 1.32 1.4	2.75	2.75 (1.52) 1.2	2.68	2.65 (1.70) 0.9	2.50 (1.85) 0.6	2.42	2.12 2.12 0.00			
6.12	6.15 2.72 3.43	6.12	6.10 (3.0) 3.1	6.10	5.92 (3.3) 2.6	5.56 (3.6) 2.0	5.06 (3.9) 1.5	4.05 4.05 0.00	—	II	2:1
3.92	4.00 1.72 2.28	4.00	3.96 (1.9) 2.0	3.90	3.90 (2.1) 1.8	3.54 (2.3) 1.2	3.24 (2.5) 0.7	2.72 2.72 0.00			
5.65	5.70 2.77 2.93	5.75	5.83 (3.2) 2.6	5.80	5.75 3.70 2.05	5.75 (4.1) 1.6	5.50 (4.5) 1.0	4.98 4.98 0.00			
2.68	2.79 1.68 1.11	2.85	2.90 (1.9) 1.0	2.92	3.00 (2.1) 0.9	2.92 (2.3) 0.6	2.90 (2.5) 0.4	2.72 2.72 0.00	—	II	2:1
1.87	1.92 1.12 0.80	1.97	1.97 (1.3) 0.6	2.00	2.03 (1.4) 0.6	2.06 (1.6) 0.5	2.03 (1.7) 0.3	1.82 1.82 0.00			
2.30	2.38 1.20 1.18	2.40	2.42 (1.3) 1.1	2.35	2.25 (1.5) (0.7)	2.28 (1.7) (0.5)	2.10 (1.8) (0.3)	1.91 1.91 0.00			
1.58	1.68 0.71 0.97	1.72	1.65 (0.8) 0.9	1.63	1.63 (0.9) 0.7	1.63 (1.0) 0.6	1.47 (1.1) 0.4	1.22 1.22 0.00	—	I—II	1:1
4.64	4.64 0.18 0.20	4.66	4.62 0.19 0.20	4.50	4.53 0.20 0.23	4.38 0.19 0.24	4.16 0.21 0.24	3.75 0.21 0.26			
	0.30 0.31 -0.01		0.33 0.34 -0.01		0.39 0.37 0.02	0.42 0.40 0.02	0.46 0.43 0.03	0.45 0.45 0.00			
									Fig. 4 Fig. 5 Fig. 5	I V V	1:1 —0— —0—
									Fig. 5	V	—0—

²⁾ Vergl. S. 296.

Ammoniak, bzw. mit aliphatischen Aminen aus den zwischen 70 u. 60 Molprozenten Phenol liegenden Maximalwerten von Δ auf das Verbindungsverhältnis 2:1 geschlossen wurde. Die Leitfähigkeitskurven zeigen allerdings in den alkoholischen Lösungen von Phenol-Ammoniak, von Phenol-Diäthylamin und von Phenol-Trimethylamin Maxima, die etwa bei den Molbrüchen 1:1 auftreten. Dennoch wurde hieraus nicht auf das Vorwalten des äquimolaren Verbindungsverhältnisses geschlossen, denn dann wäre auf Grund der in der Einleitung gebrachten Überlegungen das Auftreten der zu den Molbrüchen 2:1 gehörigen Höchstwerte der Differenzen $\Delta = \kappa - \kappa_{\Sigma}$ nicht zu erklären.

Immerhin dürften mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit in den angeführten und zum Teil auch in den folgenden Systemen neben den hervorgehobenen Verbindungen auch andere, etwa die äquimolaren, existieren und mit den ersteren unter Wechselwirkung der solvolytischen Spaltprodukte und mit der im Überschuß vorhandenen sauren oder basischen Komponente Gleichgewichte bilden. Der vollkommen stete Verlauf der κ -Kurven verlangt, daß sich diese Gleichgewichte über weite Gebiete der verschiedensten Molbrüche erstrecken.

In den Systemen Phenol-Äthylendiamin verschiedener Konzentration liegen die Maxima der κ -Kurve in ausgesprochen basischen Gebieten, da im Sinne der früher gegebenen Darstellung die dissoziationsfähigere Komponente im Überschuß in erhöhtem Maße die Solvolyse zurückdrängt und die Leitfähigkeit der Systeme (schwacher Säuren und schwacher Basen) erhöht. Die größten Differenzen zwischen κ und κ_{Σ} liegen hingegen wiederum bei den Molbrüchen 2:1. Daraus wurde geschlossen, daß in alkoholischer Lösung (wahrscheinlich unter anderen) die dem Normaltypus entsprechende Verbindung 2-Phenol-1 Äthylendiamin vorliegt.

Vom Normaltypus weichen die Verbindungen der anderen angeführten aliphatischen Amine, wie erwähnt wurde, ab. Sie scheinen phenolreichere Verbindungen zu bilden, und es soll dahingestellt bleiben, ob deren Auftreten mit einer Assoziation des Phenols zu begründen oder in einer anderen Ursache zu suchen ist. Auch die Verbindung 2 Phenol—1 Äthylendiamin ist möglicherweise keine normale, denn es wurde bereits früher gezeigt, daß sich Äthylendiamin schwachen Säuren gegenüber nur einwertig in alkoholischer Lösung betätigt⁹.

Abweichend von den bisher besprochenen Aminen liefert Benzylamin mit Phenol augenscheinlich äquimolare Verbindungen. Die Höchstwerte von κ liegen in diesen Systemen verschiedener Konzentration etwa bei 40 Molprozenten Phenol und 60 Molprozenten Benzylamin, diejenigen von Δ beim Molbruch 1:1. Die Neigung des Benzylamins im Vergleiche mit den

⁹ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 47, 553, 573, 726.

anderen Aminen phenolärmere Verbindungen zu bilden, läßt sich auch in den weiter unten angeführten Systemen mit den zweiwertigen Phenolen beobachten.

Als Vertreter aromatischer Amine wurden Anilin und die Phenylendiamine mit Phenol kombiniert. Die Messungen mit Anilin scheinen für das Vorliegen der äquimolaren Verbindung 1 Phenol—1 Anilin in konzentrierter alkoholischer Lösung zu sprechen.

Die Leitfähigkeitskurven der Systeme mit den Phenylendiaminen weichen kaum oder nur mehr innerhalb der Versuchsfehler von der Verbindungsgeraden der Lösungen mit Phenol oder Phenylendiamin allein ab. Da mithin mit großer Annäherung $\kappa = \kappa_{\Sigma}$ geworden ist, läßt sich auf konduktometrischem Wege keine Verbindungsbildung nachweisen. Es beeinflussen sich mithin Zusätze von Phenylendiaminen zu alkoholischen Phenollösungen und umgekehrt gegenseitig kaum in ihrer Leitfähigkeit.

Systeme mit Brenzkatechin.

Unter den zweiwertigen Phenolen sind Brenzkatechin und Resorzin in wässriger Lösung etwa im gleichen Maße dissoziiert. Die Dissoziationskonstante⁷ der Ortho-Verbindung wurde bei 18° zu $3.3 \cdot 10^{-10}$ ermittelt. Brenzkatechin stellt mithin in wässriger Lösung eine ungefähr dreimal stärkere Säure als das Phenol dar.

Auch in alkoholischer Lösung treten die sauren Eigenschaften der Ortho-Dioxyverbindung stärker hervor. Gleich molare Lösungen der Brenzkatechinate leiten den Strom bedeutend besser als die Phenolate derselben Basen. Immerhin bleibt Brenzkatechin eine sehr schwache Säure. Ihre Salze sind in Lösung weitgehend solvolysiert und die aufgenommenen κ -Kurven verlaufen vollkommen stetig.

Die oben angestellten Überlegungen und Folgerungen betreffs der Auswirkung der Solvolyse auf die Leitfähigkeits- und Δ -Maxima gelten für die Systeme mit Brenzkatechin ebenso, wie sie bereits auf die alkoholischen Lösungen von Phenol mit Aminen angewendet wurden.

Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle II enthalten.

Die Tabelle zeigt, daß Brenzkatechin in alkoholischer Lösung mit Ammoniak, mit den aliphatischen und zum Teil auch mit den aromatischen Aminen Verbindungen eingeht, die auf konduktometrischem Wege nachgewiesen werden können. Auf Verbindungsbildung wurde in den meisten der angeführten Fälle aus dem Auftreten maximaler Leitfähigkeitswerte geschlossen. Sie liegen hier stets bei den Molbrüchen 1:1, auf die auch die

⁷ Landolt-Tabellen.

Tabelle II. Brenz-
Nach Versuchen

Amine	Molare Konz.		Molarprozent e						Brenz- mit P.
			100	90	80	70	65	60	
Ammoniak	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·20	5·04	7·15	7·85	8·18	8·33	8·44
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·20			(0·5)		(0·6)	
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			7·4		7·7	
"	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·18	4·98	6·78	7·78	8·20	8·40	8·44
Äthylamin	0·22	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·21	10·5	13·2	14·8		15·7	
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·21			1·3		1·50	
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			13·5		14·2	
"	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·20	9·2	12·6	14·1		14·7	
"	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·19	9·2	12·1	13·3	13·7	14·0	14·1
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·19			(1·3)		(1·5)	
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			12·0		12·5	
Diäthylamin	0·15	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·10	7·4	9·8	10·8	11·1	11·3	11·4
Trimethylamin	0·40	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·31	4·08	5·15	5·76	6·12	6·35	6·35
"	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·19	1·98	2·90	3·51		3·82	
Äthylendiamin	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·19	5·36	7·34	8·46	8·85	9·05	9·16
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·19			(1·7)		(2·0)	
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			6·7		7·0	
Benzylamin	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·21	3·38	4·40	4·92	5·12	5·30	5·29
Anilin	1·0	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	5·55	5·60	5·40	5·08		5·08	
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$ ¹⁾	5·55	5·2	4·8	4·4		4·0	
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·4	0·6	0·7		(1·1)	
<i>p</i> -Toluidin	1·0	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	4·94	4·52	4·35	4·28		3·77	
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$ ¹⁾	4·94	4·7	4·5	4·2		4·0	
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	-0·2	-0·2	+0·1		-0·2	
<i>o</i> -Phenylendiamin . . .	0·1	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·14	0·17	0·16	0·14		0·14	
<i>m</i> -Phenylendiamin . . .	0·1	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·14	0·15	0·14	0·16		0·17	
<i>p</i> -Phenylendiamin . . .	0·1	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·14	0·27	0·24	0·32		0·34	
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·14	0·16	0·18	0·20		0·22	
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·1	0·06	0·12		0·12	

¹⁾ Zwischen α_{100} und α_0 linear interpoliert.

katechin und Amine.

mit P. B. Fircks.

Brenz- katechin	Brenz katechin									Graph. Darst.	Typ.	Verbin- dungen
	55	50	45	40	35	30	20	10	0			
8·33 (0·6) 7·7	8·44	8·53 0·68 7·85	8·35	8·26 0·8 7·5	8·06	7·79 0·9 6·9	7·20	5·80	2·25 2·25 0·00	} Fig. 3	I	1 : 1
8·40	8·44	8·47	8·44	8·30	8·18	8·04	7·39	6·01	2·63			
5·7 1·50 4·2		16·0 (1·6) 14·4		15·5 1·75 13·7		14·8 (2·0) 12·8	12·5	10·1	2·68 2·68 0·00			
4·7		14·9		14·4		13·4	11·2	8·5	2·64	—	I	1 : 1
4·0 (1·5) 2·5	14·1	14·2 1·58 12·6	14·2	13·9 (1·7) 12·2	13·5	12·8 1·9 10·9	10·8	8·1	2·60 2·60 0·00	} Fig. 3	I	1 : 1
1·3	11·4	11·4	11·0	11·0	10·7	9·9	8·3	6·5	3·22			
6·35	6·35	6·42	6·30	6·32		5·85	5·22	4·46	3·08			
3·82		4·10		4·00		3·76	3·34	2·68	1·96	—	I	1 : 1
9·05 (2·0) 7·0	9·16	9·23 2·22 7·01	9·16	9·06 (2·4) 6·7	8·90	8·65 (2·7) 6·0	7·52	6·02	3·56 3·56 0·00	} Fig. 3	I	1 : 1
5·30	5·29	5·33	5·30	5·28	5·09	4·75	4·35	3·68	2·65			
5·08 4·0 (1·1)		4·55 3·6 1·0		4·02 3·2 0·8		3·38 2·8 0·6	2·68 2·4 0·3	2·17 2·0 0·2	1·64 1·64 0·00		} Fig. 2	II
3·77 3·0 2		3·58 3·8 -0·2		3·62 3·5 +0·1		3·25 3·3 -0·1	3·00 3·0 0·0	2·80 2·8 0·0	2·58 2·58 0·00			
1·14 1·17 3·34 22 12		0·17 0·14 0·38 0·24 0·14		0·17 0·18 0·38 0·27 0·13		0·15 0·17 0·41 0·29 0·12	0·17 0·17 0·37 0·32 0·04	0·19 0·20 0·39 0·35 0·04	0·18 0·20 0·37 0·37 0·00	} Fig. 5	V	-0-

Tabelle II. Brenz.
Nach Versuchen

Amine	Molare Konz.		Molarprozent					
			100	90	80	70	65	60
Ammoniak	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·20	5·04	7·15	7·85	8·18	8·33
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·20			(0·5)		(0·6)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			7·4		7·7
"	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·18	4·98	6·78	7·78	8·20	8·40
Äthylamin	0·22	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·21	10·5	13·2	14·8		15·7
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·21			1·3		1·50
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			13·5		14·2
"	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·20	9·2	12·6	14·1		14·7
"	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·19	9·2	12·1	13·3	13·7	14·0
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·19			(1·3)		(1·5)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			12·0		12·5
Diäthylamin	0·15	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·10	7·4	9·8	10·8	11·1	11·3
Trimethylamin	0·40	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·31	4·08	5·15	5·76	6·12	6·35
"	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·19	1·98	2·90	3·51		3·82
Äthylendiamin	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·19	5·36	7·34	8·46	8·85	9·05
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·19			(1·7)		(2·0)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			6·7		7·0
Benzylamin	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·21	3·38	4·40	4·92	5·12	5·30
Anilin	1·0	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	5·55	5·60	5·40	5·08		5·08
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$ ¹⁾	5·55	5·2	4·8	4·4		4·0
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·4	0·6	0·7		(1·1)
<i>p</i> -Toluidin	1·0	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	4·94	4·52	4·35	4·28		3·77
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$ ¹⁾	4·94	4·7	4·5	4·2		4·0
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	-0·2	-0·2	+0·1		-0·2
<i>o</i> -Phenylendiamin . . .	0·1	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·14	0·17	0·16	0·14		0·14
<i>m</i> -Phenylendiamin . . .	0·1	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·14	0·15	0·14	0·16		0·17
<i>p</i> -Phenylendiamin . . .	0·1	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·14	0·27	0·24	0·32		0·34
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·14	0·16	0·18	0·20		0·22
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·1	0·06	0·12		0·12

1) Zwischen α_{100} und α_0 linear interpoliert.

katechin und Amine.

mit P. B. Fircks.

Brenz katechin										Graph. Darst.	Typ.	Verbin- dungen			
60	55	50	45	40	35	30	20	10	0						
8·33 (0·6) 7·7	8·44	8·53 0·68 7·85	8·35	8·26 0·8 7·5	8·06	7·79 0·9 6·9	7·20	5·80	2·25 2·25 0·00	} Fig. 3	I	1 : 1			
8·40	8·44	8·47	8·44	8·30	8·18	8·04	7·39	6·01	2·63				—	I	1 : 1
15·7 1·50 14·2		16·0 (1·6) 14·4		15·5 1·75 13·7		14·8 (2·0) 12·8	12·5	10·1	2·68 2·68 0·00				} Fig. 3	I	1 : 1
14·7		14·9		14·4		13·4	11·2	8·5	2·64	—	I	1 : 1			
14·0 (1·5) 12·5	14·1	14·2 1·58 12·6	14·2	13·9 (1·7) 12·2	13·5	12·8 1·9 10·9	10·8	8·1	2·60 2·60 0·00	} Fig. 3	I	1 : 1			
11·3	11·4	11·4	11·0	11·0	10·7	9·9	8·3	6·5	3·22				—	I	1 : 1
6·35	6·35	6·42	6·30	6·32		5·85	5·22	4·46	3·08				—	I	1 : 1
3·82		4·10		4·00		3·76	3·34	2·68	1·96	—	I	1 : 1			
9·05 (2·0) 7·0	9·16	9·23 2·22 7·01	9·16	9·06 (2·4) 6·7	8·90	8·65 (2·7) 6·0	7·52	6·02	3·56 3·56 0·00	} Fig. 3	I	1 : 1			
5·30	5·29	5·33	5·30	5·28	5·09	4·75	4·35	3·68	2·65				Fig. 2	I	1 : 1
5·08 4·0 1·1)		4·55 3·6 1·0		4·02 3·2 0·8		3·38 2·8 0·6	2·68 2·4 0·3	2·17 2·0 0·2	1·64 1·64 0·00				} Fig. 2	II	1 : 1
3·77 4·0 0·2		3·58 3·8 —0·2		3·62 3·5 +0·1		3·25 3·3 —0·1	3·00 3·0 0·0	2·80 2·8 0·0	2·58 2·58 0·00	} Fig. 2	V	—0—			
0·14 0·17 0·34 0·22 0·12		0·17 0·14 0·38 0·24 0·14		0·17 0·18 0·38 0·27 0·13		0·15 0·17 0·41 0·29 0·12	0·17 0·17 0·37 0·32 0·04	0·19 0·20 0·39 0·35 0·04	0·18 0·20 0·37 0·37 0·00						
										} Fig. 5	II	1 : 1			

Maxima von Δ treffen. Durch das Zusammenfallen der beiden ausgezeichneten Werte im Punkte 1:1 scheint das äquimolare Verbindungsverhältnis erwiesen zwischen

Brenzkatechin—Ammoniak,
Brenzkatechin—Äthylamin,
Brenzkatechin—Diäthylamin,
Brenzkatechin—Trimethylamin,
Brenzkatechin—Äthylendiamin und
Brenzkatechin—Benzylamin.

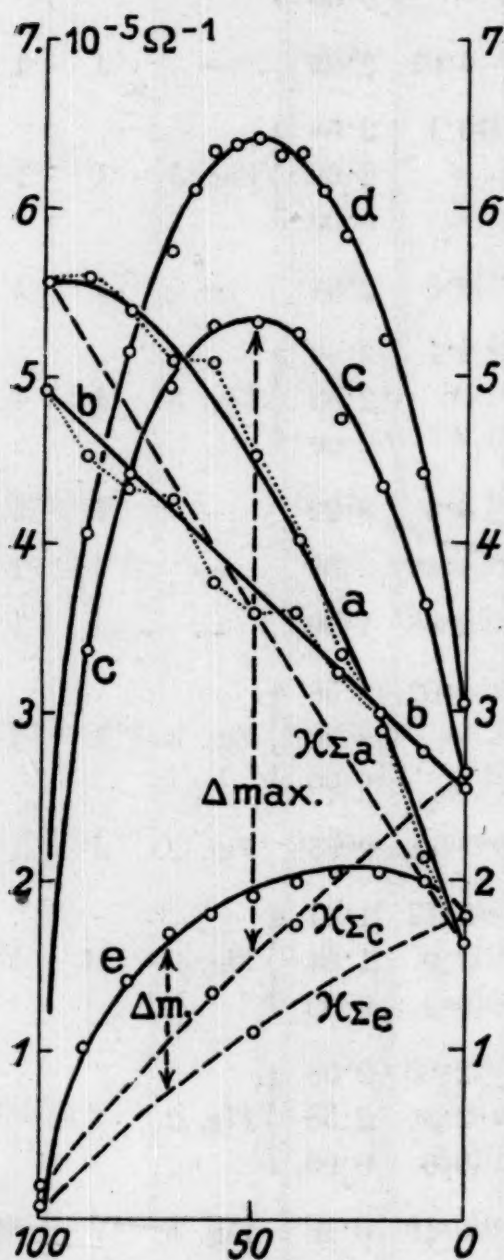


Fig. 2⁸.

Im System Brenzkatechin—Äthylendiamin erweisen sich die Δ -Werte im sauren Gebiete als relativ hoch. Daraus kann geschlossen werden, daß neben der äquimolaren noch eine Verbindung

2 Brenzkatechin —
1 Äthylendiamin

besteht. Da die α -Kurve aber vollkommen stetig verläuft, muß eine Verbindung in alkoholischer Lösung mit der äquimolaren und mit dem überschüssigen Brenzkatechin in einem Gleichgewichte bestehen, das sich über ihr ganzes Existenzgebiet erstreckt.

In den Systemen Brenzkatechin—Anilin und Brenzkatechin—*p*-Phenylendiamin wurde aus den Höchstwerten von Δ , die den Molbrüchen 1:1 koordiniert sind, auf die Existenz äquimolarer Verbindungen geschlossen (Kurven — Typus II).

Hingegen scheint Brenzkatechin mit ortho- und mit meta-Phenylendiamin sowie mit *p*-Toluidin keine Verbindungen zu bilden, die durch Leitfähigkeitsmessungen ihrer alkoholischen Lösungen nachweisbar sind.

Systeme mit Resorzin.

Die Dissoziationskonstante des Resorzins in wässriger Lösung bei 18° wird mit $3.6 \cdot 10^{-10}$ angegeben⁹. Es ist mithin als

⁸ Brenzkatechin a mit Anilin 1.0 mol.; b mit *p*-Toluidin 1.0 mol.; c mit Benzylamin 0.2 mol.; d mit Trimethylamin 0.4 mol.; e Phenol mit Äthylendiamin 0.065 mol.

⁹ Landolt-Tabellen.

Säure eingeführt ebenso stark wie Brenzkatechin, und man kann erwarten, daß die Verbindungsverhältnisse des Resorzins mit Aminen ähnliche wie in den oben beschriebenen Systemen mit Brenzkatechin sind. Unterschiede in dieser Beziehung können kaum einer verschiedenen Säurestärke zugeschrieben werden. Sie sind vielmehr als Folge der verschiedenen Konstitution aufzufassen.

Tatsächlich zeigt auch folgende Tabelle III recht ähnliche Verbindungsverhältnisse, und es können die Abweichungen hievon auf den Einfluß der meta-Stellung der beiden Hydroxylgruppen im Resorzin zurückgeführt werden.

In den untersuchten Systemen mit Resorzin herrscht das Verbindungsverhältnis 1:1 vor. Äquimolare Verbindungen wurden nachgewiesen zwischen

Resorzin und Ammoniak,
Resorzin und Äthylamin,
Resorzin und Diäthylamin
sowie zwischen
Resorzin und Benzylamin.

Auf dieses Verbindungsverhältnis konnte in allen Fällen aus der Lage der Leitfähigkeitsmaxima bei 50 Molprozenten Resorzin und 50 Molprozenten Amin geschlossen werden (Typus I). In einigen Systemen wurde neben dem Typus I auch der Typus II bei entsprechender Verdünnung beobachtet. In diesen Fällen liegen die maximalen Δ -Werte beim Molbruche 1:1.

Den oben angeführten Aminen gegenüber verhält sich Resorzin wie Brenzkatechin. Es weicht von diesem jedoch in seinem Verhalten gegenüber Trimethylamin und Äthylendiamin ab. Mit diesen Basen vereinigt es sich anscheinend im Verhältnisse 2:1 (2 Resorzin-1 Amin). Die Neigung des Trimethylamins, säurereiche Verbindungen zu bilden und sich mit schwachen Säuren nicht dem Normaltypus entsprechend zu vereinen, wurde bereits früher in den Systemen der Dicarbonsäuren mit Trimethylamin, beobachtet. Wie dort ¹¹ gezeigt wurde, vereint sich Trimethylamin

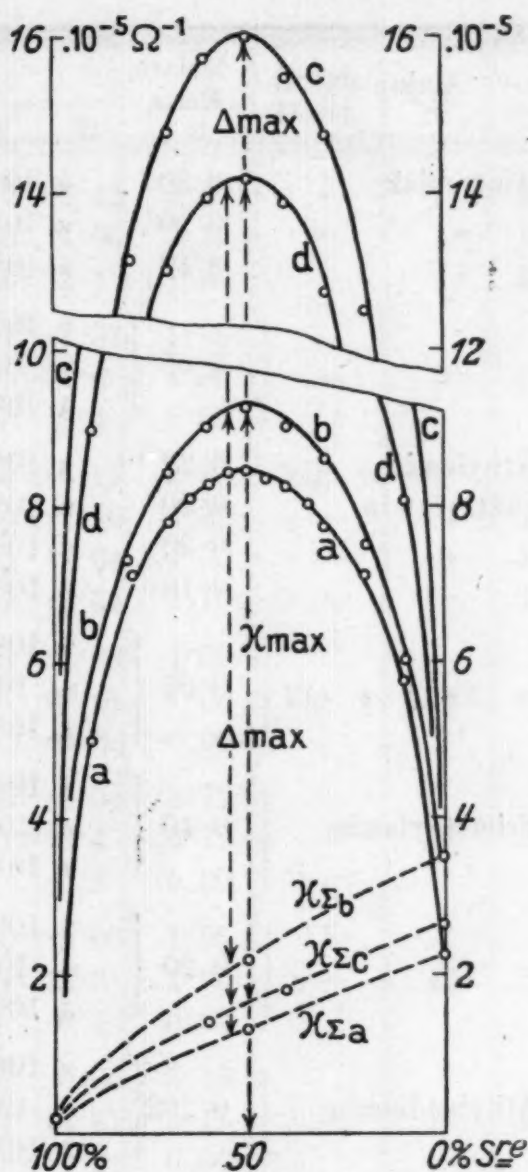


Fig. 3 10.

¹⁰ Brenzkatechin a mit Ammoniak 0.2 mol.; b mit Äthylendiamin 0.2 mol.; c mit Äthylamin 0.22 mol.; d mit Äthylamin 0.20 mol.

¹¹ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 47, 720, 724, 734.

Tabelle III. Resorzin

a) Nach Versuchen

b) Nach Versuchen

Amine	Molare Konz.		Molarprozent e					
			100	90	80	70	65	60
a) Ammoniak	0·30	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·33	5·65	6·90	7·55	7·81	8·00
a) "	0·20	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·22	3·50	4·49	5·01	5·16	5·35
a) "	0·10	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·12	1·45	2·02	2·36	2·50	2·56
a) "	0·05	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·08	0·72	1·00	1·17		1·37
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·08	(0·3)	(0·4)	0·5		0·58
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·4	0·6	0·7		0·79
b) Äthylamin	0·22	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·22	4·48	5·70	6·45		6·78
a) Diäthylamin . . .	0·30	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·32	6·85	7·98	8·49	8·67	8·90
a) "	0·20	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·21	3·82	4·75	5·14	5·38	5·49
a) "	0·10	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·12	1·30	2·41	2·79	2·95	3·05
a) "	0·05	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·07	0·76	1·13	1·50		1·82
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·07	(0·3)	(0·4)	(0·5)		0·58
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·4	0·7	1·0		1·24
a) Trimethylamin . .	0·40	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·31	2·10	3·16	3·78	4·08	4·16
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·31	(0·9)	(1·3)	(1·6)		1·90
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·2	1·9	2·2		2·26
a) "	0·20	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·20	1·00	1·54	1·87	1·97	2·05
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·20	(0·4)	(0·6)	(0·8)		1·00
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·6	0·9	1·1		1·05
a) Äthylendiamin . .	0·202	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·24	3·28	4·65	5·67	5·95	6·12
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·24	(0·9)	(1·5)	2·10		2·60
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	2·4	3·2	3·57		3·52
a) "	0·103	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·15	1·65	2·16	2·69	2·86	3·00
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·15		(0·8)	(1·0)		1·32
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00		1·3	1·7		1·68
a) Benzylamin	0·20	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·21	1·65	2·08	2·41	2·50	2·62
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·21		(0·7)	0·81		1·01
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00		1·4	1·60		1·61
a) "	0·10	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·12	0·85	1·23	1·44	1·56	1·67
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·12			0·51		(0·6)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			0·93		1·1
a) o-Phenylendiamin .	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·21	0·20	0·20	0·21		0·21
a) m- "	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·21	0·22	0·21	0·23		0·20
b) p- "	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·21	0·27	0·30	0·37		0·37
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$ ¹⁾	0·21	0·24	0·27	0·30		0·32
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·03	0·03	0·07		0·05

1) Zwischen κ_0 und κ_{100} interpoliert.

Resorzin und Amine.

mit M. Muchitsch.

mit P. B. Fircks.

Resorzin
Versuchen
Versuchen

e n t e

60

8·00

5·35

2·56

1·37

0·58

0·79

6·78

8·90

5·49

3·05

1·82

0·58

1·24

4·16

1·90

2·26

2·05

1·00

1·05

6·12

2·60

3·52

3·00

1·32

1·68

2·62

1·01

1·61

1·67

0·6)

1·1

0·21

0·20

0·37

0·32

0·05

Resorzin

Graph.
Darst.

Typ.

Verbin-
dungen

55	50	45	40	35	30	20	10	0	Darst.	Verh.	Verhältnisse
8·15	8·21	8·15	8·00	7·81	7·61	7·12	6·42	5·05	—	I	1:1
5·42	5·49	5·43	5·36	5·25	5·12	4·39	4·06	3·20	—	I	1:1
2·64	2·71	2·68	2·65	2·61	2·52	2·36	2·12	1·40	—	I	1:1
	1·48		1·53		1·47	1·51	1·31	1·00	}	II	1:1
	0·65		0·78		0·82	(0·9)	0·9	1·00			
	0·83		0·75		0·65	0·6	0·4	0·00			
	7·00		6·95		6·56	6·04	5·17	3·60	Fig. 4	I	1:1
9·05	9·14	9·05	8·89	8·67	8·45	7·90	7·10	5·20	—	I	1:1
5·55	5·64	5·60	5·55	5·46	5·35	5·05	4·64	4·00	—	I	1:1
3·12	3·15	3·15	3·15	3·05	3·00	2·81	2·51	2·10	—	I	1:1
	1·97		2·01		1·93	1·84	1·63	1·09	}	I—II	1:1
	0·70		0·79		(0·9)	(0·9)	(1·0)	1·09			
	1·27		1·22		1·0	0·8	0·6	0·00			
4·22	4·30	4·36	4·36	4·30	4·32	4·20	4·04	3·72	}	II	2:1
	2·14		2·45		(2·8)	(3·1)	3·4	3·72			
	2·16		1·89		1·5	1·1	0·6	0·00			
2·10	2·16	2·22	2·24	2·22	2·17	2·10	2·06	1·95	}	II	2:1
	1·16		(1·3)		(1·5)	(1·7)	(1·8)	1·95			
	1·00		0·9		0·7	0·4	0·3	0·00			
6·28	6·40	6·47	6·50	6·43	6·50	6·22	6·06	5·15	}	II	2:1
	3·02		(3·5)		(4·0)	(4·4)	(4·8)	5·15			
	3·38		3·0		2·5	1·8	1·2	0·00			
3·15	3·21	3·26	3·30	3·33	3·30	3·25	3·16	2·75	}	II	2:1
	(1·6)		1·83		(2·1)	(2·3)		2·75			
	1·6		1·47		1·1	0·9		0·00			
2·70	2·76	2·76	2·77	2·73	2·66	2·47	2·29	1·95	}	II	1:1
	1·14		(1·3)		(1·5)	(1·7)		1·95			
	1·62		1·5		1·2	0·8		0·00			
1·78	1·85	1·87	1·88	1·85	1·80	1·72	1·39	1·12	}	II	1:1
	0·70		(0·8)		0·89			1·12			
	1·15		1·1		0·91			0·00			
	0·22		0·20		0·21	0·23	0·20	0·21	Fig. 1	V	—0—
	0·23		0·25		0·24	0·24	0·25	0·26	—	V	—0—
	0·42		0·45		0·48	0·47	0·49	0·48	}	II	1:1
	0·35		0·38		0·40	0·43	0·46	0·48			
	0·07		0·07			0·04	0·03	0·00			

mit den Dicarbonsäuren wohl im Verhältnis von 1 Säure zu 1 Amin, nicht aber von 1 Säure zu 2 Aminen zu einer Verbindung, die dem Normaltypus entsprechen würde. Ebenso bildet es mit Resorzin nur übersaure Verbindungen von

2 Resorzin—1 Trimethylamin.

Im Verhalten gegen Äthylendiamin unterscheidet sich das Resorzin von Brenzkatechin wohl nur quantitativ. Es wurde bereits oben die Existenz einer Verbindung von 2 Brenzkatechin-1 Äthylidiamin im Gleichgewichte mit der molaren Verbindung als wahrscheinlich erachtet. Dieses Gleichgewicht scheint beim meta-Isomeren so sehr zugunsten des Verhältnisses 2 : 1, also nach

2 Resorzin—1 Äthylendiamin

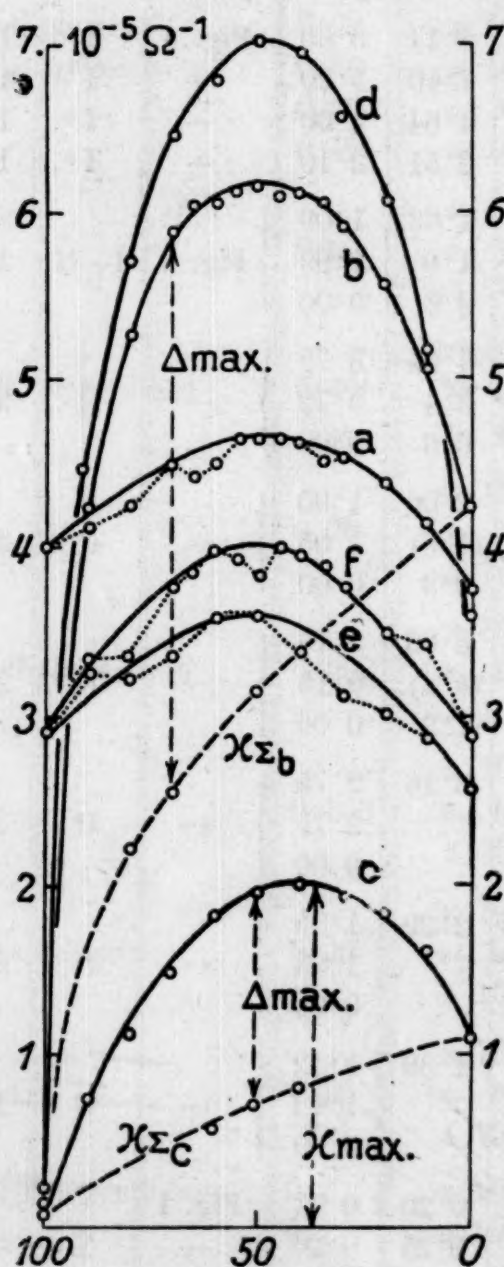


Fig. 4¹².

¹² a Phenol-Anilin 2·0 mol.; b Phenol-Ammoniak 0·30 mol.; c Resorzin-Diäthylamin 0·05 mol.; d Resorzin-Äthylamin 0·22 mol.; e Hydrochinon-Anilin 1·0 mol.; f Hydrochinon-p-Toluidin 1·0 mol.

¹³ Landolt-Tabellen.

verschoben, daß nur dieses Verhältnis zur Wahrnehmung gelangte. Für die Existenz der Verbindung 1:1 können die hohen α -Werte im basischen Gebiet sprechen, woselbst sie durch ein Maximum gehen. So dürfte neben der angeführten Verbindung auch die äquimolare 1 Resorzin—1 Äthylendiamin in alkoholischer Lösung als Gleichgewichtskomponente bestehen.

Ein ähnliches Gleichgewicht scheint auch im System Resorzin-Trimethylamin zu existieren, denn die α_{max} -Werte liegen auch hier im äquimolaren Punkt oder gar im basischen Gebiet. Demnach bestünde noch

1 Resorzin-1 Äthylendiamin.

Den Phenylendiaminen gegenüber verhält sich Resorzin wie Brenzkatechin. Aus den konduktometrischen Untersuchungen ist auf keine Verbindungsbildung mit dem ortho- und dem meta-Derivate zu schließen, während zwischen Resorzin und para-Phenylendiamin ein äquimolares Verbindungsverhältnis vorzuliegen scheint.

Systeme mit Hydrochinon.

Hydrochinon zeichnet sich unter den zweiwertigen Phenolen durch die para-Stellung seiner beiden Hydroxylgruppen aus. Es erweist sich nur als ganz schwache Säure und besitzt ähnlich wie das einwertige Phenol bei 18° eine Dissoziationskonstante $K = 1.1 \cdot 10^{-10}$.

Auch in alkoholischer Lösung verhält es sich ähnlich wie Phenol: seine Salze sind mehr solvolysiert als die Brenzkatechinate und die Resorzinate, die Leitfähigkeitskurven verlaufen ähnlich flach wie die der Phenolate. In den Verbindungsverhältnissen schließt sich Hydrochinon, soweit dessen Verhalten in diesem Punkte hier überprüft wurde, jedoch am meisten dem Resorzine an. Dies zeigt auch die folgende Tabelle.

Auf Verbindungsbildung zwischen Hydrochinon und Ammoniak oder zwischen dem angeführten zweiwertigen Phenol und den Alkylaminen konnte teils aus dem Auftreten maximaler Leitfähigkeiten, teils aus den beobachteten Höchstwerten der Differenz $\Delta = \kappa - \kappa_{\Sigma}$ geschlossen werden. Unter den Kurvenbildern war somit Typus I und II vertreten. Häufig konnten die beiden Typen im selben Systeme beobachtet werden, sobald die Konzentrationen entsprechend geändert wurden. Dies ist in der Tabelle, z. B. für das System Hydrochinon-Ammoniak oder Hydrochinon-Äthylamin, angedeutet.

Auf äquimolare Verbindungsbildung wurde zwischen
Hydrochinon-Ammoniak,
Hydrochinon-Äthylamin,
Hydrochinon-Diäthylamin sowie zwischen
Hydrochinon-Benzylamin,
Hydrochinon-Anilin,
Hydrochinon-*p*-Toluidin und
Hydrochinon-*p*-Phenylendiamin

geschlossen. Alle diese Verbindungen sind in Alkohol weitgehend solvolysiert und es ist anzunehmen, daß mit ihnen anders zusammengesetzte Verbindungen des Hydrochinons mit den angegebenen Aminen, die gleichfalls solvolytisch stark zerfallen sind, in alkoholischer Lösung im Gleichgewicht stehen.

Nicht äquimolare Verbindungen wurden in den Systemen mit Trimethylamin und mit Äthylendiamin durch die Messungen angezeigt. Diese sind:

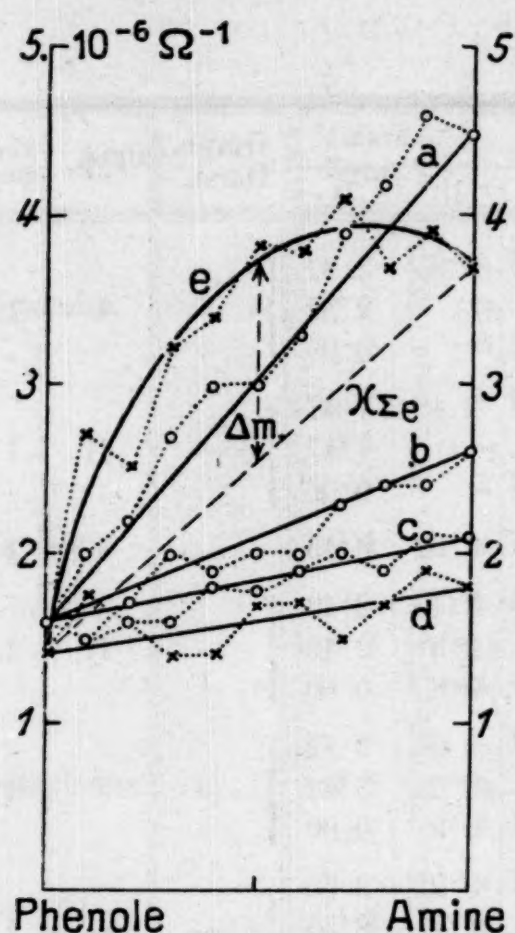
2 Hydrochinon—1 Trimethylamin und
2 Hydrochinon—1 Äthylendiamin.

Auch hier dürften noch andere, z. B. äquimolare Verbindungen in Lösung bestehen, die mit ihren Spaltprodukten und den im Überschuß vorhandenen Komponenten in ihrem ganzen Existenzgebiet Gleichgewichte bilden, so daß trotz ihrer Anwesenheit die κ -Kurvenzüge vollkommen stetig verlaufen.

Tabelle IV. Hydrochinon
Nach Versuchen

Amine	Molare Konz.		M o l p r o z e n t e					
			100	90	80	70	65	60
Ammoniak	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·16	2·38	3·54	4·10	4·31	4·47
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·16		(0·8)	1·14		1·36
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			2·96		3·11
"	0·1	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·11	1·54	2·15	2·42	2·60	2·62
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·11		(0·6)	0·78		0·90
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00		1·5	1·64		1·62
Äthylamin	0·4	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·30	5·30	6·35	7·04		7·50
"	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·17	2·40	3·11	3·50	3·70	3·78
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·17		(1·1)	1·32		1·56
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00		2·0	2·2		2·22
Diäthylamin	0·3	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·24	3·32	4·13	4·64	4·90	5·15
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·24	(0·7)	(1·1)	(1·5)		1·86
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	2·6	3·0	3·1		3·29
"	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·17	1·94	3·10	3·34	3·65	3·80
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·17	(0·6)	(1·0)	1·28		1·50
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·3	2·1	2·06		2·30
Trimethylamin	0·4	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·30	1·62	2·23	2·66	2·85	3·00
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·30	(0·6)	(0·8)	1·21		1·55
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·0	1·4	1·45		1·45
"	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·17	1·30	1·83	2·25	3·35	2·47
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·17	(0·4)	(0·6)	0·90		1·12
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·9	1·2	1·35		1·35
Äthylendiamin	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·16	2·12	3·14	3·86	4·00	3·86
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·16	0·7	1·30	1·74		2·10
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·4	1·84	2·12		(2·1)
Benzylamin	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·18	1·17	1·60	1·90	1·95	2·12
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·18	(0·5)	(0·8)	1·02		(1·2)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·7	0·8	0·88		0·9
Anilin	1·0	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	2·92	3·28	3·20	3·36		3·60
<i>p</i> -Toluidin	1·0	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	2·84	3·36	3·36	3·78		4·00
<i>o</i> -Phenylendiamin	0·1	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·13	0·12	0·14	0·13		0·17
<i>m</i> - "	0·1	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·13	0·17	0·15	0·15		0·17
<i>p</i> - "	0·1	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·13	0·18	0·25	0·24		0·26
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$ ¹⁾	0·13	0·15	0·17	0·19		0·21
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·03	0·08	0·05		0·05

1) Zwischen κ_{100} und κ_0 interpoliert.

Fig. 5¹⁴.

Die den Systemen Hydrochinon-ortho-, bzw. meta-Phenyldiamin angehörenden α -Werte weichen nur innerhalb der Versuchsfehler von den interpolierten α_{Σ} -Werten ab, so daß in diesen Fällen auf keine Verbindungsbildung geschlossen werden konnte.

Zusammenfassung.

Alle Verbindungen zwischen den besprochenen ein- und zweiwertigen Phenolen mit Ammoniak, den aliphatischen oder aromatischen Aminen sind in alkoholischer Lösung weitgehend solvolysiert. Aus diesem Grunde kann zwar eine Verbindungsbildung zwischen den sauren und basischen Komponenten konduktometrisch leicht nachgewiesen, das Verbindungsverhältnis aber oft nur schwierig

erkannt werden.

Bei der Beurteilung der Verbindungsverhältnisse wurde den im sauren Gebiete liegenden Höchstwerten von α und von Δ eine besondere Bedeutung zugemessen, da die Solvolyse durch den Überschuß der stärker dissoziierten Komponente der salzartigen Verbindung (hier der Basen) stärker zurückgedrängt wird und so dort relativ hohe α - und Δ -Werte entstehen können, ohne daß die zugehörigen Abszissenwerte den Zusammensetzungen der Verbindungen entsprechen.

Die in den einzelnen Systemen vorherrschenden Verbindungsverhältnisse bringt die

Übersichtstabelle.

	Phenol	Brenzkatechin	Resorzin	Hydrochinon
Ammoniak	2:1	1:1	1:1	1:1
Äthylamin	—	1:1	1:1	1:1
Diäthylamin	2:1	1:1	1:1	1:1
Trimethylamin	2:1	1:1	2:1	2:1
Äthylendiamin	2:1	1:1	2:1	2:1
Benzylamin	1:1	1:1	1:1	1:1
Anilin	1:1	1:1	—	1:1

¹⁴ Phenol a mit p-Phenyldiamin, b mit m-, c mit p-Phenyldiamin 0.2 mol.; Brenzkatechin d mit o-, e mit p-Phenyldiamin 0.1 mol.

	Phenol	Brenzkatechin	Resorzin	Hydrochinon
<i>p</i> -Toluidin	—	—0—	—	1:1
<i>o</i> -Phenylendiamin .	—0—	—0—	—0—	—0—
<i>m</i> -Phenylendiamin .	—0—	—0—	—0—	—0—
<i>p</i> -Phenylendiamin .	—0—	1:1	1:1	1:1

Die Verhältniszahlen bedeuten das molare Verbindungsverhältnis von Phenol zu Amin. Nicht untersuchte Systeme sind mit — und das Ausbleiben einer nachweisbaren Verbindungsbildung mit —0— gekennzeichnet.

Neben diesen Verbindungen sind in vielen Fällen in alkoholischer Lösung noch andere gleichfalls sehr stark solvolysierte Komplexe der sauren und basischen Komponenten anzunehmen. Sie stehen mit ihren Spaltprodukten und mit den in der Übersichtstabelle angeführten stark solvolysierten Verbindungen über weite Gebiete im Gleichgewicht, so daß ihr Auftreten keine ausgesprochenen Maximalwerte bedingt oder Unstetigkeiten in den Leitfähigkeitskurven hervorruft.

Das abweichende Verhalten des Trimethylamins gegen Resorzin und Hydrochinon kann mit dessen Verbindungsbildung mit den Dicarbonsäuren in Parallele gestellt werden. Hier wie dort treten nur stark saure Verbindungen auf.

Auch Äthylendiamin bevorzugt phenolreichere Verbindungsverhältnisse. Es kann aber trotzdem nicht gesagt werden, daß es durchaus zweisäurig auftrete. Unter den drei Phenylendiaminen scheint nur das para-Isomer mit den Phenolen in alkoholischer Lösung konduktometrisch nachweisbare Verbindungen zu bilden und sich mit diesen im äquimolaren Verhältnis zu vereinen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Anton Skrabal und Herrn Professor Dr. Robert Kreman für die Förderung dieser Arbeit durch die Überlassung von Arbeitsräumen und Apparaturen aufrichtigst zu danken.

Zur Kenntnis der Kuppelungsreaktionen*

Von

Jakob Pollak und Erich Gebauer-Fülneegg

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Nach den bisherigen Anschauungen kuppeln β -Naphthol-derivate, die in Stellung -1- substituiert sind, mit diazotierten Basen entweder gar nicht oder erst nach Verdrängung des in -1- befindlichen Substituenten (siehe diesbezüglich H. Bucherer, Lehrbuch für Farbenchemie, II. Aufl., S. 376). Bloß im Falle der 2-Naphthol-1-sulfosäure konnte H. Bucherer¹ bei Kuppelung in alkalischer Lösung ein in Wasser leicht lösliches Zwischenprodukt isolieren, welchem er die Konstitution einer O-Azoverbindung vom Typus $R-O-N=N-R'$ zuschrieb und welches dann unter Abspaltung der Sulfogruppe (infolge Umlagerung) in Eisrot überging. Bucherer erwähnte ferner, daß auch bei der 2-Naphthol-6,8-disulfosäure sowie bei der Salicylsäure ähnliche, sehr wenig beständige Zwischenkörper entstehen. Die oben erwähnte Annahme von Bucherer bezüglich der Konstitution stand in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen von O. Dimroth und M. Hartmann², welche derartige Verbindungen nicht nur aus aliphatischen, bzw. fettaromatischen, sondern auch aus aromatischen Verbindungen, so aus *p*-Nitrophenol (mit diazotiertem *p*-Bromanilin) in Anlehnung an Versuche von P. Griess³ herstellen konnten, wobei es ihnen möglich war, das letztgenannte Kuppelungsprodukt, trotz der Unbeständigkeit dieser Körperklasse, sogar zur Analyse zu bringen. Als typische Reaktion für O-Azoverbindungen (Diazoäther) wurde von den genannten Autoren die Abspaltung des Diazostickstoffes beim Erwärmen ihrer Lösungen in den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, hervorgehoben, sowie ihr Verhalten beim Erhitzen im trockenen Zustande auf zirka 80°, wobei sie sich in normale Oxyazofarbstoffe umlagern.

K. Auwers⁴ wies dann darauf hin, daß derartige Verbindungen häufig entstehen, wenn halogenierte Phenole mit besetzten ortho- und para-Stellungen mit diazotierten Basen in Reaktion gebracht werden. Derartige Körper erwiesen sich als beständiger wie die von Dimroth und Hartmann untersuchten, offen-

* Siehe vorläufige Mitteilung „Über neue O-Azoverbindungen“ im Akademischen Anzeiger 1926, Nr. 17.

¹ Ber. 42, 47 (1909).

² Ber. 40, 2404 (1907), und 41, 4012 (1908).

³ Ber. 17, 338 (1884).

⁴ Ber. 41, 4304 (1908); Auwers und F. Michaelis, Ber. 47, 1275 (1914); Auwers und E. Borsche, Ber. 48, 1741 (1915); siehe auch E. Rietz, Ann. d. Ch. 356, 162 (1907).

bar da sie sich nicht ohneweiters in die normalen Azoderivate umlagern konnten. Infolge ihrer graduell größeren Beständigkeit tritt zwar die unter Stickstoffentwicklung vor sich gehende Zersetzung schwieriger auf, es gelang aber A u w e r s trotzdem nicht, vollkommen richtige Analysenwerte zu erzielen, indem selbst in den günstigsten Fällen der Bromwert 1—2% von der Theorie abwich. Im Widerspruch zu Dimroths Ansicht hielt A u w e r s die in Frage stehende Körperklasse für Diazoniumsalze. Im Verlaufe der fortgeführten Untersuchungen kamen O. Dimroth, H. Leichtlin und O. Friedmann⁵ zu dem Schlusse, daß die Formulierung als „Diazoäther der Phenole“ für die Reaktionsprodukte aus schwach sauren Phenolen mit diazotierten Basen zu Recht besteht, während die „Diazoniumformel“ für die Produkte aus stark sauren Basen zutrifft.

Die eingangs erwähnte Beobachtung Bucherers an der 2-Naphthol-1-sulfosäure wurde dann neuerlich von W a h l und L a n t z⁶ bestätigt. F. M. R o w e und Mitarbeiter⁷ fassen jedoch das aus 2-Naphthol-1-sulfosäure und *p*-Nitrانilin erhaltene Produkt gänzlich anders auf. Auf Grund des Verhaltens gegen Alkali schließen sie nämlich, daß es sich nicht um einen Diazoäther handeln könne, sondern daß das Natriumsalz der 4-Nitrobenzol-1-azo- β -naphthochinon-1-sulfosäure vorliegen müsse.

Die Beobachtung von Bucherer blieb in der Naphtholreihe vereinzelt und sowohl W a h l und L a n t z als auch R o w e und Mitarbeiter heben ausdrücklich hervor, daß es ihnen nicht gelungen ist, ähnliche Verbindungen aus in Stellung -1- mit Halogen substituierten 2-Naphtholen herzustellen. Diese Befunde schienen durch frühere Arbeiten von J. Th. Hewitt und H. V. Mitchell⁸, bzw. Cl. Smith⁹ wohl gestützt, da es auch diesen nicht gelungen war, bei der genannten Reaktion andere Produkte zu fassen als gewöhnliches Eisrot, welches „unter Eliminierung des Substituenten in Stellung eins“ entstanden war. Diese negativen Versuche waren jedoch dennoch auffällig, da bei der Kuppelung von 1-Brom-2-Naphthol mit diazotiertem *p*-Nitrانilin, wie dies die oben angeführten Autoren bereits angaben, bzw. eigene Versuche zeigten, immer ein äußerst farbkraftiger, vom Eisrot schon fürs Auge völlig verschiedener, rötlichbrauner Niederschlag entstand.

Da bei der Anwendung von β -Naphthol als Komponente und Durchführung der Kuppelung unter den gleichen Bedingungen der wohlbekannte rote Niederschlag des Eisrots sich bildet, könnte in Übereinstimmung mit den früher genannten Autoren angenommen werden, daß es sich auch im vorliegenden Falle bloß um ein verunreinigtes Eisrot handelt. Daß dies nicht der Fall ist, ging einerseits aus der bei Anwendung von Bromnaphthol stets

⁵ Ber. 50, 1534 (1917).

⁶ Bull. Soc. Chim. (4) 33, 93, C. 23 III., 1361.

⁷ Journ. Chem. Soc., London, 690 (1926).

⁸ Journ. Chem. Soc., London, 89, 1167 (1906).

⁹ Journ. Chem. Soc., London, 89, 1505 (1906).

gleichbleibenden Färbung und noch viel mehr aus den quantitativen Halogenbestimmungen hervor, die ebenfalls stets beim entsprechend gewaschenen Rohprodukte, bzw. bei den gleich oft umkristallisierten Fällungen untereinander bis zu einem gewissen Grade übereinstimmende Bromwerte lieferten. Noch deutlicher kam der von der Eisrotbildung abweichende Verlauf der Kuppelung auf der Faser zum Ausdruck, wobei unter Anwendung von 1-Brom-2-naphthol eine braune Färbung auftrat, die mit einer Eisrotfärbung nicht verwechselt werden kann. Nuance und Intensität dieser Färbung waren derartig, daß sich eine nähere Untersuchung wohl zu lohnen schien, besonders da das in Substanz recht unbeständige Kuppelungsprodukt auf der Faser als Entwicklungsfarbstoff gefärbt, bedeutend stabiler, „echter“ war, so daß anfänglich sogar daran gedacht wurde, diese Färbungen technisch zu verwerten. Im Verlaufe der Untersuchungen stellte es sich aber dann allerdings heraus, daß die Alkaliechtheiten keine ausreichenden waren. Die auffallend gute Chlorenchtheit verdient jedoch hervorgehoben zu werden.

Die Beobachtung beim 1-Brom-2-naphthol veranlaßte die Untersuchung einer ganzen Reihe von in Stellung -1- substituierten β -Naphtholderivaten auf ihr Verhalten gegenüber diazotierten Basen, wobei festgestellt werden konnte, daß in den meisten untersuchten Fällen Kuppelung ohne Austritt des in -1- befindlichen Substituenten erfolgt. Für den Fall des 1-Methyl-2-naphthols erwähnten dies bereits Rowe und Mitarbeiter¹⁰.

Die im Verlaufe der vorliegenden Versuche mit diazotierten Basen erhaltenen farbigen Niederschläge waren hinsichtlich ihrer Beständigkeit und Färbung sehr verschieden. Während beispielsweise das aus 1-Nitro-2-naphthol und diazotiertem *p*-Nitranilin hergestellte Kuppelungsprodukt derart unbeständig war, daß es sich schon beim Absaugen weitgehend zersetzte, war die aus 1-Brom-2-naphthol in analoger Weise erhaltene Verbindung auch in Substanz verhältnismäßig beständig und wurde deshalb genauer untersucht. Daß die letztgenannte Verbindung auf der Faser auffallend beständig ist, bzw. daß die besprochenen Farbstoffe auf der Faser beständiger sind als in Substanz, wurde bereits erwähnt. Bei der Untersuchung der von Bromnaphthol ausgehend erhaltenen Verbindung zeigte es sich, daß jeder Versuch der Reinigung durch Umkristallisieren infolge der beim Behandeln mit den verschiedensten Solventien auftretenden Veränderungen erfolglos blieb. Dieser Befund dürfte die Mißerfolge früherer Forscher zur Genüge erklären, da diese, im begreiflichen Bestreben mit vollkommen gereinigten Substanzen zu arbeiten, den primär gebildeten Farbstoff aus entsprechenden Lösungsmitteln umkristallisierten, wodurch sie als Endprodukt lediglich das (eventuell durch Umlagerung) entstandene Eisrot fassen konnten. Hewitt und Mitchell¹¹ gingen bei ihrem Reinigungsver-

¹⁰ l. c.

¹¹ l. c.

fahren sogar soweit, daß sie das Kondensationsprodukt bis zur Schmelzpunktkonstanz des hiebei gefaßten Eisrots umkristallisierten.

Während all die besprochenen Verbindungen einerseits mehr oder minder instabil sind, zeigte es sich anderseits, daß die Abspaltung des in Form der Diazokomponente eingeführten Stickstoffes keineswegs eine quantitative ist. Im Verlaufe der Zersetzung veränderte sich hiebei die jeweilige Anfangsfarbe des Reaktionsgemenges, um schließlich in ein mehr oder weniger reines Rot überzugehen.

Das vorliegende Tatsachenmaterial gestattet es allerdings noch nicht, über die Konstitution der bei der Einwirkung von diazotierten Basen auf die in Stellung -1- substituierten β -Naphthol-derivate entstehenden farbigen Verbindungen endgültige Schlüsse zu ziehen. Spektroskopische Untersuchungen könnten vielleicht zur einwandfreien Aufklärung führen. Wahrscheinlich ist jedenfalls, daß der primär entstehende Niederschlag kein einheitliches Produkt darstellen dürfte. Dies ist aber nicht einmal zu erwarten, da, sowohl unter der Annahme, daß es sich im wesentlichen um das Vorliegen von Sauerstoffdiazooäthern handelt, als auch unter Zugrundelegung der von Rowe und Mitarbeitern für die 2-Naphthol-1-sulfosäure zuerst vorgeschlagenen hemichinoiden Formulierung, es sich um unbeständige Körperklassen handeln müßte, deren relative Stabilisierung auf der Faser allerdings gelungen war.

Daß die Stickstoffabspaltung beim Kochen des in Substanz vorliegenden Farbstoffes mit Lösungsmitteln bloß zum geringsten Teil eintritt, kann unter Zugrundelegung der Formulierung als *O*-Azoverbindung leicht erklärt werden. Abgesehen von der möglicherweise größeren Stabilität solcher Verbindungen in der Naphthalinreihe, können sich nämlich zwei Reaktionen nebeneinander abspielen, u. zw. einerseits Zersetzung unter Stickstoffabspaltung, anderseits Umlagerung unter Eliminierung des Substituenten in Stellung -1-. Je nach der Natur des Substituenten ist eine der beiden Reaktionen die vorherrschende. Wenn auch diese Auffassung eine zwanglose Erklärung der beobachteten Tatsachen gestatten würde, so muß doch betont werden, daß von *O*-Azoverbindungen eine derartig tiefe und intensive Färbung nicht erwartet werden sollte. Von diesem Standpunkt aus entspricht die hemichinoide Formulierung vielleicht besser¹². Man sollte auch bei Annahme dieser Konstitution beim Übergange des aus 1-Brom-2-naphthol erhaltenen Produktes in Eisrot die Abspaltung von Hypobromit erwarten, welches bisher nicht nachgewiesen werden konnte.

Es wäre wohl auch denkbar, daß in den vorliegenden Rohfarbstoffen ein Gemenge von *O*-Azoverbindungen und eines der

¹² Gegen diese Annahme spricht aber bis zu einem gewissen Grade die Tatsache, daß Chinole und Chinitrole im allgemeinen ebenfalls farblos oder schwach gefärbt sind. Siehe jedoch auch das „in prachtvollen goldgelben Blättchen kristallisierende“ 6-Brom-3-nitro-1, 2-methylnaphthochinol von K. Fries und E. Hübner, Ber. 39, 448 (1906).

von Rowe angenommenen hemichinoiden Verbindung analogen Stoffes vorliegt. Beide Verbindungen können als Zwischenprodukte vor Entstehung des normalen Oxy-azofarbstoffes in Betracht kommen. Mit der Möglichkeit der primären Bildung zweier verschiedener Typen von Verbindungen stünden die Beobachtungen von Rowe und Mitarbeitern in Übereinstimmung, indem diese die bei der Azofarbstoffbildung aus Tobiassäure entstehenden Zwischenprodukte nur in bestimmten Fällen durch Alkali in der nach ihrer Ansicht für die hemichinoide Formulierung charakteristischen Weise zersetzen konnten. Der in vorliegender Arbeit beobachtete abweichende Verlauf der Reaktion würde dadurch zu erklären sein, daß beide Verbindungstypen nebeneinander entstehen, wobei fallweise die eine oder die andere Form überwiegt.

Welche der erwähnten Auffassungen auch zutreffen sollte, jedenfalls kann möglicherweise der primär entstehende Niederschlag bereits neben dem eigentlichen Reaktionsprodukte auch Eisrot enthalten. In welchem Maße dies zutrifft, hängt von den Versuchsbedingungen, bzw. von der Natur der Komponenten ab. Der Grenzfall, daß die vom Eisrot in Farbe und Verhalten vollständig abweichenden Niederschläge trotzdem lediglich im wesentlichen aus Eisrot nebst einer Verunreinigung bestehen, kann auf Grund der obigen Auseinandersetzungen wohl als äußerst unwahrscheinlich bezeichnet werden.

Im Anschluß an die genannten Untersuchungen war es nun naheliegend, die Schwefelanaloga dieser Kuppelungsprodukte, denen eine den Sauerstoffdiazoothern analoge Formulierung zugesprochen wird, u. zw. in erster Reihe die Polythiodiazooether, sowohl auf ihr chemisches als auch auf ihr tinktorielles Verhalten hin zu untersuchen. Es ist bereits seit langem bekannt, daß als Reaktionsprodukte zwischen Mercaptanen und diazotierten Basen Thiodiazooether von der Formel $R-S-N=N-R'$ entstehen, wenn auch die diesbezüglichen Untersuchungen nicht allzu zahlreich sind. O. Stadler¹³ hat dies zuerst für den Fall der Kuppelung diazotierter Sulfanilsäure mit Äthylmercaptan, C. Graebe und Fr. O. Schultels¹⁴ für den Fall des Thiophenols und der *o*-Diazobenzoessäure festgestellt. In der Folgezeit wurde hauptsächlich von Hantzsch und Freese¹⁵ eine Reihe von Verbindungen dieser Körperklasse näher untersucht, so der aus *p*-Nitranilin und Thiophenol entstehende *p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläther. Fox und Pope¹⁶ fanden bei Wiederholung dieser Versuche dann in den Laugen des oben genannten Produktes das *p*-Nitrobenzolazophenylmercaptan, wodurch nachgewiesen war, daß die Diazokomponente, wenn auch nur in untergeordneter Menge, auch im Kern kuppelt, wie dies

¹³ Ber. 17, 2075 (1884).

¹⁴ Ann. 263, 3 (1891).

¹⁵ Ber. 28, 3241 (1895).

¹⁶ Journ. Chem. Soc., London, 101, 1493.

bei den Sauerstoffanaloga der Mercaptane, bei den Phenolen, sofern die kuppelungsfähige ortho-, bzw. para-Stellung nicht substituiert ist, in der Regel erfolgt. Es braucht wohl nicht hervorgehoben zu werden, daß die Kuppelungsprodukte aus Mercaptanen und diazotierten Basen nicht wie die in Stellung -1-substituierten β -Naphtholderivate als hemichinoide Verbindungen formuliert werden können, da doch selbst thiochinoide Verbindungen (mit zweiwertigem Schwefel) nicht bekannt sind.

In vorliegender Arbeit konnte beobachtet werden, daß aus Dithioresorcin mit diazotiertem *p*-Nitranilin in Substanz ein dunkelgelber Niederschlag entstand, der ebenso wie der mit Benzoldiazoniumchlorid darstellbare, gelborange gefärbte, zähe, harzartige Körper sich beim Erhitzen zersetzte und beim Kochen mit Alkohol Stickstoff entwickelte. In gleicher Weise gab diazotierte Sulfanilsäure mit Dithioresorcin einen intensiv gelb gefärbten Niederschlag, der ebenfalls auf Grund der Stickstoffabspaltung sowie der Analysen als ein Di-(thiodiazo)-äther erkannt wurde.

In der Naphthalinreihe konnte der Eintritt der erwähnten Reaktion sowohl bei der Kuppelung von 2-Mercaptonaphthalin als auch bei derjenigen des 1,5-Dimercaptonaphthalins mit diazotiertem *p*-Nitranilin beobachtet werden. Diese Kuppelungsprodukte spalten beim Behandeln mit Lösungsmitteln ebenfalls Stickstoff ab. Die bathochrome Wirkung der gehäuften S—N=N-Gruppen — mitbedingt wohl auch durch das erhöhte Molekulargewicht — kommt beim Eintritt in vorliegender Stellung gut zum Ausdruck, da der Monothiodiazoäther eine tiefgelbe Verbindung darstellt, während der Dithiodiazoäther orangegelb gefärbt ist. Die Untersuchung der auf der Faser erzeugten Färbungen ergab auch bei den Thiodiazoäthern eine Zunahme der Stabilität derselben gegenüber derjenigen der in Substanz vorliegenden Farbstoffe. Die durch das Aufpflatschen des Alkali-mercaptides auf das Gewebe und Entwickeln mittels diazotiertem *p*-Nitranilin in alkalischem wie in essigsaurem Medium hervorgerufenen gelb bis gelborangen Ausfärbungen zeigten Nuancen, die mit denjenigen der in Substanz dargestellten Kuppelungsprodukte im allgemeinen übereinstimmten.

Zur Erweiterung der durch die Thiodiazoäther zugänglichen Farbenskala sollten auch aus aromatischen Oxypolymercaptoverbindungen und diazotierten Basen gemischte Polythiodiazo-oxyazoverbindungen dargestellt werden. Die für diese Versuche erforderlichen Oxypolymercaptoderivate des Benzols und Naphthalins sind derzeit, nachdem am hiesigen Laboratorium die Darstellung von Phenolpolysulfochloriden sowohl in der Benzol- als auch in der Naphthalinreihe gelungen war, leicht zugänglich.

Als erster Repräsentant der erwähnten Farbstoffklasse sei das aus Dimercaptophenol und diazotiertem *p*-Nitranilin entstehende Kuppelungsprodukt angeführt, welches eine braunrote

Substanz darstellt, die weniger beständig ist als die bisher beschriebenen Thiodiazoäther, indem sie sich bereits im Vakuumexsikkator unter Stickstoffabgabe zersetzt. Die auf der Faser entwickelte braunrote Färbung ist in Übereinstimmung mit den sonstigen Befunden stabiler als die in Substanz hergestellte Verbindung.

Weiters wurde auch aus Dimercapto-*m*-kresol und diazotiertem *p*-Nitranilin der entsprechende Farbstoff dargestellt, aus welchem beim Kochen mit Lösungsmitteln die am Schwefel haftenden Azogruppen nahezu quantitativ abgespalten werden, wobei in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Ziegler^{16a} die entstandenen Nitrophenylreste in die Mercaptogruppen eintreten dürften.

Die S-azoverbindungen ließen sich im allgemeinen leichter rein oder annähernd rein fassen als die analogen O-azoverbindungen.

Die Reduktion der Aminopolysulfochloride und die Anwendung der Aminomercaptane als Kuppelungskomponenten sollen noch untersucht werden.

Die Darstellung des 1-5-Dimercaptonaphthalins durch Reduktion des Naphthalin-1-5-disulfochlorids beschreiben bereits Braun und Ebert¹⁷ und geben den F. P. dieser Verbindung mit 103° an. Als dieses Dimercaptan für die vorerwähnten Versuche benötigt wurde, zeigte es sich nun, daß es nur durch außerordentlich lange Reduktionsdauer und Anwendung von gespanntem Wasserdampf in einigermaßen hinreichender Ausbeute gefaßt werden konnte. Außerdem wies im Gegensatz zu den Angaben der beiden genannten Autoren das auf angegebene Weise dargestellte Dimercaptonaphthalin den konstanten F. P. von 119° auf.

Infolge dieses Umstandes wurde das dargestellte Dimercaptonaphthalin näher charakterisiert, u. zw. durch das Dimethyl-, Diacetyl- und Dibenzoylprodukt. Bei der reduzierenden Acetylierung des Naphthalin-1,5-disulfochlorids wurde dasselbe Diacetylderivat erhalten wie bei der Acetylierung des freien Mercaptans. Durch gleichzeitige Verseifung und Methylierung konnte es in das oben erwähnte Dimethylderivat übergeführt werden.

Versuchsteil.

I. Kuppelungsversuche mit in Stellung -1- substituierten 2-Naphtholen.

(Bearbeitet von Wilhelm Specht und Kurt Winter.)

a) Versuche mit 1-Halogen-2-naphtholen.

Das 1-Brom-2-naphthol konnte nach der Vorschrift von A. J. Smith¹⁸ in einer Ausbeute von etwa 85% erhalten werden. Die alkalische Lösung desselben

^{16a} Ber. 23, 2471 (1890).

¹⁷ Ber. 25, 2735 (1892).

¹⁸ Journ. Chem. Soc., London, 35, 789 (1879).

wurde zunächst mit einer nach einem in der Praxis üblichen Verfahren bereiteten, mit Natriumacetat abgestumpften Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin^{18a} gekuppelt, weiterhin erfolgte die Kuppelung auf einem Baumwollgewebe, das mit der oben erwähnten alkalischen Lösung geklotzt worden war. Bei dem ersten Versuche schied sich eine braune Substanz ab. Da es nicht möglich war, dieselbe durch Umkristallisieren zu reinigen, so wurde sie auf der Nutsche behufs Entfernung der anorganischen Verunreinigungen ausgewaschen, dann mit kaltem Äther digeriert, wobei sie sich in Flocken zerteilte. Eine Halogenbestimmung des so gereinigten, vakuumtrockenen Produktes ergab unter Zugrundelegung der Formel $C_{16}H_{10}O_3N_3Br$ etwa 90% des theoretisch berechneten Bromwertes. Diese Zahl wurde auch bei Wiederholung des Versuches neuerlich erhalten.

0.1864 g Substanz gaben 0.0867 g AgBr.

Ber. für $C_{16}H_{10}O_3N_3Br$: Br 21.48%.

Gef.: Br 19.79%.

Die von Dimroth und Hartmann¹⁹ für *O*-Azoverbindungen angegebene Abspaltung des in Form des Diazorestes eingeführten Stickstoffes durch Kochen mit Alkohol verlief positiv, wobei jedoch die gefundenen Werte bloß einen Bruchteil des theoretisch berechneten darstellten. Bei der Kuppelung auf der Faser, die etwas langsamer vor sich ging als unter Anwendung von β -Naphthol, entstand eine braune Färbung, die auch bei Durchführung von Druckversuchen auftrat. Die Färbung auf der Faser zeigte verhältnismäßig gute Licht- und Chlorechtheit, aber keine genügende Alkaliechtheit, sie ließ sich gut buntätzen, während die Herstellung von Weißätzen nicht gelang.

Nach der Vorschrift von Cleve²⁰ in einer Ausbeute von 80% der Theorie erhaltenes 1-Chlor-2-naphthol wurde mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt. Der in Substanz abgeschiedene rotbraune, sich zusammenballende Niederschlag ergab nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen einen Chlorwert, der unter Zugrundelegung der Formel $C_{16}H_{10}O_3N_3Cl$ etwa 85% der Theorie entsprach. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig, wobei die Farbe sich mehr dem Rot näherte, betrug der Chlorwert nur mehr etwa 65% der Theorie.

0.1536 g Rohsubstanz gaben 0.0578 g AgCl

0.1898 g einmal umkristallisierte Substanz gaben 0.0538 g AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{10}O_3N_3Cl$: Cl 10.82%.

Gef.: Cl 9.31 bzw. 7.01%.

Das Verhalten der auf der Faser erzeugten Färbung war analog wie im Falle des Bromnaphthols, jedoch zeigte sie einen rötlicheren Stich.

Mit dem nach der Vorschrift von Armstrong und Rossiter²¹ hergestellten 1,6-Dibrom-2-naphthol wurde die Kuppelung mit *p*-Nitranilin nur auf Baumwollgewebe vorgenommen, wobei eine stumpfere braune Nuance erzielt wurde als bei Verwendung des Monobromderivats.

b) Versuche mit in Stellung-1-halogensubstituierter 2-Oxy-3-naphthoesäure und deren Derivaten.

Die nach der Vorschrift von H. Gradenwitz²² bereitete 1-Brom-2-oxy-3-naphthoesäure gab, mit diazotiertem *p*-Nitranilin gekuppelt, sowohl in Sub-

^{18a} Außer *p*-Nitranilin wurden auch andere diazotierte Basen verwendet.

¹⁹ l. c.

²⁰ Ber. 21, 890 (1888).

²¹ Ber. 24, Ref. 705 (1891).

²² Ber. 27, 2612 (1894).

stanz als auch auf der Faser einen lichten, gelben Farbstoff. Beim Kochen dieses Farbstoffes mit organischen Lösungsmitteln entwickelte sich analog wie bei den früher besprochenen Vertretern dieser Körperklasse Stickstoff.

Mit Rücksicht auf die große praktische Bedeutung, die das Naphthol AS auf dem Gebiete der Eisfarbstoffe besitzt, schien es von Interesse, bei der Untersuchung der vorliegenden Körperklasse das in Stellung -1- bromierte Naphthol AS mit in den Kreis der Betrachtungen einzubeziehen. Zu diesem Behufe wurden 50 g 2-Oxy-3-naphthoesäureanilid (Naphthol AS) vom Schmelzpunkt 244° in der zehnfachen Menge Eisessig suspendiert, bzw. teilweise gelöst und tropfenweise unter Rühren und Eiskühlung mit einer Lösung von 36 g Brom in 80 g Eisessig versetzt. Hierbei schied sich ein grünbrauner Niederschlag ab. Wurden die Mutterlaugen desselben noch mit Wasser ausgefällt, so konnten in Summe etwa 63 g eines Rohproduktes erhalten werden, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 164° zeigte und, im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht, mit den für die Formel $C_{17}H_{13}O_2NBr$ eines Bromoxynaphthoesäureanilids berechneten gut übereinstimmende Werte lieferte.

0.1328 g Substanz gaben 0.0715 g AgBr
 0.1256 g " " 0.0686 g AgBr
 0.1078 g " " 4.3 cm³ N (20° , 735 mm).

Ber. für $C_{17}H_{13}O_2NBr$: Br 23.37; N 4.09%.
 Gef.: Br 22.91, 23.24; N 4.49%.

Bei der besprochenen Bromierung wurde die von A. J. Smith²³ für die Darstellung von 1-Brom-2-naphthol gegebene Vorschrift verwendet. Dies sowie der Umstand, daß beim β -Naphthol bei Eiskühlung die Stellung -1- am leichtesten in Reaktion tritt, spricht für das Vorliegen eines 1-Brom-2-oxy-3-naphthoesäureanilids.

Wurde eine alkalische Lösung desselben mit einer essigsäuren Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin versetzt, so schieden sich rote Flocken ab, die, auf dem wiederholt angegebenen Wege gereinigt, beim Erhitzen mit organischen Lösungsmitteln sich zersetzten und bei der Analyse Werte lieferten, die auf die Formel $C_{23}H_{15}O_4N_4Br$ hinwiesen.

0.1714 g Substanz gaben 0.0570 g AgBr
 0.0641 g " " 6.2 cm³ N (19° , 737 mm).

Ber. für $C_{23}H_{15}O_4N_4Br$: N 11.40; Br 16.29%.
 Gef.: N 10.96; Br 14.15%.

c) Versuche mit weiteren β -Naphtholderivaten.

Nach den Angaben von A. Pictet²⁴ durch Behandlung von β -Naphthol mit Diacetylsalpetersäure dargestelltes 1-Nitro-2-naphthol kuppelte mit diazotierten Basen einwandfrei. Jedoch trat in diesem Falle die Zersetzung des Farbstoffes anscheinend bereits in der Kälte ein, wie dies das schon nach kurzer Zeit veränderte Aussehen des Niederschlages zeigte.

Im Gegensatz zu dem positiven Erfolg der besprochenen Kuppelungsversuche konnte bisher bei dem nach Henriques-Ilinski²⁵ dargestellten 1-Nitroso-2-naphthol bei der Einwirkung von diazotiertem *p*-Nitranilin keine Kuppelung beobachtet werden. Das Nitrosonaphthol wurde vielmehr anscheinend unverändert wiedergewonnen.

Das nach dem D. R. P. 161.450 dargestellte 1-Methyl-2-naphthol, welches

²³ l. c.

²⁴ Ber. 35, 2526 (1902).

²⁵ Ber. 18, 705 (1885).

nach den Angaben von K. Fries und E. Hübner²⁶ nicht kuppeln sollte, konnte in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Rowe und Mitarbeitern²⁷ mit diazotiertem *p*-Nitranilin in einen hellen, gelbbraunen Niederschlag übergeführt werden, und auch auf der Faser war es möglich, mit dieser Komponente eine deutliche Ausfärbung zu erzielen.

Aus dem 2-2'-Dioxy-1-1'-dinaphthylmethan entstand auf dem Gewebe bei der Behandlung mit diazotiertem *p*-Nitranilin allerdings nur langsam eine Färbung, die von der des Eisrots wesentlich abwich. Bezüglich des Vorganges bei der Kuppelung in Substanz finden sich in der Literatur widersprechende Ansichten vor. Während Abel²⁸ auf Grund der Analysen bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid die Bildung eines Bis-(benzolazo)-dioxydinaphthylmethans annimmt, sind Möhlau und Strohbach²⁹ der Ansicht, daß bei dieser Reaktion unter Zerfall des Dioxydinaphthylmethans normales Benzolazo- β -naphthol entsteht. Für ihre Annahme spricht der von ihnen durchgeführte Nachweis von Formaldehyd, während die Analysen zwischen beiden Formeln keine Entscheidung ermöglichen. Das Verhalten auf der Faser — die auffallend langsame Kuppelung — läßt sich jedenfalls auch mit der Annahme der zweitgenannten Autoren in Übereinstimmung bringen. Auf der Faser, woselbst die abnormen Kuppelungsprodukte im allgemeinen stabilisiert sind, könnte nämlich auch in diesem Falle direkte Kuppelung ohne Austritt der in Stellung -1- befindlichen Gruppen eintreten, in Substanz hingegen scheint nach den Beobachtungen der genannten Autoren die Entstehung dieses abnormen Produktes durch die rascher verlaufende Spaltung des Dinaphthylmethanderivats überholt zu werden.

Versuche, die mit β -Dinaphthol bzw. mit Dioxyperylene, welche beide wir der Liebenswürdigkeit Prof. A. Zinkes, Graz, verdanken, unternommen wurden, sprechen dafür, daß insbesondere in ersterem Falle, auch den oben besprochenen, analoge abnorme Kuppelungsprodukte entstehen, bei deren Bildung aber anscheinend bloß ein Diazoest eingetreten ist.

II. Kuppelungsversuche mit aromatischen Mercaptanen.

(Bearbeitet von Richard Michel und Paul Pollak.)

a) Versuche mit Dithioresorcin.

Bei der Kuppelung von diazotiertem *p*-Nitranilin mit in konzentrierter Natronlauge gelöstem Dithioresorcin schied sich aus der alkalischen Flüssigkeit sofort ein dunkelgelber Niederschlag aus, dessen Menge bei längerem Stehen unter Braunfärbung zunahm. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Kalilauge und später mit Eiswasser gewaschen. Beim Kochen mit Lösungsmitteln zersetzte sich der Körper unter Stickstoffentwicklung. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzte ebenfalls unter Schmutziggrünfärbung und Schwefeldioxydentwicklung. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel $C_6H_4(SN_2C_6H_4NO_2)_2$ eines 1,3-Di-(4'-nitrobenzoldiazomercapto)-benzols berechneten in Übereinstimmung standen.

0.1956 g Substanz gaben 0.3551 g CO_2 , 0.0522 g H_2O

0.1535 g " " 0.1609 g $BaSO_4$

0.2029 g " " 32.9 cm³ N (17°, 753 mm).

Ber. für $C_{18}H_{12}O_4N_6S_2$: C 49.06; H 2.75; S 14.57; N 19.09%.

Gef.: C 49.52; H 2.97; S 14.40; N 18.91%.

²⁶ Ber. 39, 441 (1906).

²⁷ l. c.

²⁸ Ber. 25, 3477 (1892).

²⁹ Ber. 33, 804 (1900).

Wurde Dithioresorcin in analoger Weise mit diazotiertem Anilin gekuppelt, so schied sich eine zähe, harzartige, gelborange gefärbte Masse ab, welche ebenfalls unter Gasentwicklung zersetzlich war und offenbar den entsprechenden Dithiodiazoäther darstellte.

Wurde sulfanilsaures Natrium diazotiert und in alkalischer Lösung mit Dithioresorcin gekuppelt, so resultierte ein intensiv gelb gefärbtes Produkt. Beim Erwärmen mit Wasser trat Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein, während konzentrierte Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen unter Verfärbung und Schwefeldioxydentwicklung zersetzte. Diese sowie die vorher genannte Verbindung ließ sich nicht umkristallisieren, da beim Behandeln mit Lösungsmitteln stets Stickstoffabspaltung eintrat. Zur Reinigung wurde auch im vorliegenden Falle bloß mit konzentrierter Kalilauge und Eiswasser gewaschen, worauf die vakuumtrockene Substanz bei der Analyse Werte lieferte, die mit den für die Formel $C_6H_4(SN_2C_6H_4SO_3Na)_2$ eines Natriumsalzes der benzol-1,3-di-(mercaptodiazo benzolsulfosäure) berechneten in Übereinstimmung standen.

0.1587 g Substanz gaben 0.2695 g $BaSO_4$
 0.1677 g " " 14.5 cm³ N (14°, 746 mm)
 0.1484 g " " 0.0389 g Na_2SO_4 .

Ber. für $C_{18}H_{12}O_6N_4S_4Na_2$: N 10.11; S 23.13; Na 8.29%.
 Gef.: N 10.09; S 23.32; Na 8.49%.

b) Versuche mit Oxy-polymercaptobenzolen.

Die salzsaure Lösung von diazotiertem *p*-Nitrilanilin wurde zu einer Lösung von 1-Oxy-2,4-dimercaptobenzol³⁰ (in überschüssigem, verdünntem Alkali) hinzugefügt, wobei nach Vereinigung der beiden Lösungen die Mischung schwach saure Reaktion zeigen soll (eventuell nachträgliche Zugabe von verdünnter Salzsäure). Es fiel sofort ein braunroter, voluminöser Niederschlag aus, der unter Zugabe von Eis abgenutscht, chlorfrei gewaschen und dann über Chlorcalcium ohne Anwendung eines Vakuums getrocknet wurde. Der Farblack war in Substanz unbeständiger als die noch zu besprechenden, vom Naphthalin sich ableitenden Derivate. Er spaltete bereits im Vakuum oder bei längerem Stehen Stickstoff ab.

Um nachzuweisen, daß der gesamte Diazostickstoff labil an Schwefel gebunden ist, wurde die Substanz zwei Stunden lang mit Alkohol gekocht, dieser abdunsten gelassen und mit dem Rückstand Stickstoffbestimmungen ausgeführt. Diese ergaben, daß der gesamte Diazostickstoff nicht mehr anwesend war.

Aus 4,6-Dimercapto-3-methylphenol und diazotiertem *p*-Nitrilanilin wurde ebenfalls ein Kuppelungsprodukt hergestellt^{30a}. Aus dem hiebei erhaltenen Farbstoff treten beim Kochen mit Lösungsmitteln die am Schwefel haftenden Azogruppen quantitativ aus. Der bei der Stickstoffbestimmung des hierauf zurückbleibenden Rückstandes erhaltene Wert weist auf das Austreten des Diazostickstoffes hin.

c) Versuche mit Mercaptonaphthalinen.

2-Mercaptonaphthalin wurde mit einer durch Natriumacetat abgestumpften Lösung von diazotiertem *p*-Nitrilanilin vorsichtig versetzt, worauf sich nach einiger Zeit der Farblack in Form eines flockigen, voluminösen Niederschlages abschied. Nach dem Waschen mit Wasser über Chlorcalcium getrocknet, gab die Verbindung bei der Analyse die auf das Vorliegen eines 2-(4'-Nitrobenzoldiazomercapto)-naphthalins hinweisenden Werte.

³⁰ Siehe spätere Mitteilung.

^{30a} Nach Versuchen von Erika Neumann.

0·1097 g Substanz gaben 0·2490 g CO₂, 0·0367 g H₂O

0·1578 g " " 0·1151 g BaSO₄

0·1000 g " " 11·40 cm³ N (16°, 749 mm).

Ber. für C₁₆H₁₁O₃N₃S: C 62·10; H 3·59; N 13·59; S 10·37%.

Gef.: C 61·90; H 3·74; N 13·27; S 10·02%.

Wurde das Kuppelungsprodukt während vier Stunden mit Alkohol gekocht, dieser abdunsten gelassen und der Abdampfrückstand einer Stickstoffbestimmung unterworfen, so zeigte diese, daß der gesamte Diazostickstoff ausgetreten war.

0·0770 g Substanz gaben 2·40 cm³ N (20°, 744 mm).

Ber. für C₁₆H₁₁O₃NS: N 4·98%.

Gef.: N 3·56%.

Zur färbereichemischen Prüfung wurde ein baumwollenes Gewebe mit einer alkalischen Lösung des 2-Mercaptonaphthalins geklotzt und das derart vorbehandelte Material durch eine essigsäure Lösung von diazotiertem *p*-Nitroanilin gezogen, wobei auf der Faser eine intensiv gelbe Färbung entstand.

Aus einer alkalischen Lösung des 1,5-Dimercaptonaphthalins (Darstellung siehe weiter unten) fällt bei Zugabe einer mit Natriumacetat abgestumpften Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin ein gelber, grobflockiger Niederschlag aus, der sich als beständiger erwies als der vorbeschriebene Farbstoff.

Die Analysen der mit Eiswasser gewaschenen, über Chlorcalcium ohne Anwendung von Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die auf das Vorliegen eines 1,5-Di-(4'-nitrobenzoldiazomercapto)-naphthalins hinwiesen.

0·1043 g Substanz gaben 0·2059 g CO₂, 0·0272 g H₂O

0·0902 g " " 12·50 cm³ N (18°, 755 mm)

0·0888 g " " 12·20 cm³ N (16°, 755 mm).

Ber. für C₂₂H₁₄O₄N₆S₂: C 53·84; H 2·88; N 17·14%.

Gef.: C 53·84; H 2·92; N 16·15, 16·12%.

Wurde diese Verbindung mit Alkohol gekocht, so gab der nach dem Verdunsten zurückbleibende Rückstand einen Stickstoffwert, der auf die erfolgte Abspaltung des gesamten Diazostickstoffes hinwies.

0·0632 g Substanz gaben 3·00 cm³ N (17°, 744 mm).

Ber. für C₂₂H₁₄O₄N₂S₂: N 6·45%.

Gef.: N 5·47%.

III. Zur Kenntnis des 1,5-Dimercaptonaphthalins.

(Bearbeitet von Paul Pollak und Friedrich Becker.)

32 g Naphthalin-1,5-disulfochlorid wurden mit 80 g Zinkstaub und einer Mischung von 90 g konzentrierter Schwefelsäure und 110 g Wasser allmählich versetzt, dann sofort gespannter Wasserdampf von 250—280° ca. vier Stunden lang hindurchgeschickt; das mit Wasserdampf übergehende Mercaptan schied sich teilweise im Kühler ab, teils wurde es aus dem Destillat mit Bleiacetat als Mercaptid in Form eines hellgelben, voluminösen, flockigen Niederschlages abgeschieden. Nach je vier Stunden fügte man wieder 40 g Zinkstaub und 45 g konzentrierte Schwefelsäure zu, bis auf einen neuerlichen Zusatz von Zinkstaub und konzentrierter Schwefelsäure kein Mercaptan mehr übergeht. Die Substanz war in Alkohol, Äther, Benzol, salzsäurehaltigem Wasser, sowie Lauge leicht löslich, kristallisierte aus den genannten organischen Lösungsmitteln in weißen,

silberglänzenden Blättchen, die bei längerem Liegen gelblich wurden; sie zeigte, aus den erwähnten organischen Lösungsmitteln umkristallisiert, den konstanten F. P. von 119° , während von L. Braun und B. Ebert³¹ ein F. P. von 103° angegeben wurde.

Die Analyse der über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel $C_{10}H_8S_2$ eines 1,5-Dimercaptonaphthalins berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1134 g Substanz gaben 0.2610 g CO_2 , 0.0437 g H_2O .

Ber. für $C_{10}H_8S_2$: C 62.44; H 4.20 %.

Gef.: C 62.77; H 4.31 %.

1 g 1,5-Dimercaptonaphthalin wurde in 10 g Acetylchlorid gelöst, etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt, dann das überschüssige Acetylchlorid und die entstandene Salzsäure langsam vertrieben. Sobald die Lösung zum größten Teil eingeeengt war, schied sich das Acetylprodukt in schönen Kristallen ab. In Wasser ausgegossen, abgenutscht, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion nachgewaschen, dann aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert, zeigte die Verbindung den konstanten F. P. von $187-189^{\circ}$. Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel $C_{14}H_{12}O_2S_2$ eines 1,5-Di-(acetylmercapto)-naphthalins berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1144 g Substanz gaben 0.2543 g CO_2 , 0.0424 g H_2O

0.1367 g " " 0.2352 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_2S_2$: C 60.82; H 4.38; S 23.22 %.

Gef.: C 60.62; H 4.15; S 23.63 %.

1 g 1,5-Dimercaptonaphthalin wurde in einer Lösung von 0.9 g Ätzkali in 5 cm³ Wasser gelöst und mit 0.75 g Dimethylsulfat geschüttelt. Es schieden sich sofort schöne, nadelförmige, seidenglanzende, weiße Kristalle aus. Abgenutscht, mit Wasser nachgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, dann aus Chloroform umkristallisiert, zeigte die Substanz den konstanten F. P. von 150° . Die Analyse des über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Produktes ergab Werte, welche mit den für die Formel $C_{12}H_{12}S_2$ eines 1,5-Di-(methylmercapto)-naphthalins berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1521 g Substanz gaben 0.3629 CO_2 , 0.0708 H_2O .

Ber. für $C_{12}H_{12}S_2$: C 65.38; H 5.49 %.

Gef.: C 65.07; H 5.21 %.

1 g 1,5-Dimercaptonaphthalin vom F. P. 119° wurde mit 20 g Benzoylchlorid versetzt und im Ölbad eine halbe Stunde auf $150-160^{\circ}$ erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich schöne, seidenglanzende, rosa Kristallblättchen ab. In Wasser ausgegossen, abgenutscht und säurefrei gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert, wurden weiße, seidenglanzende Kristallblättchen erhalten, die den konstanten F. P. 232° zeigten und in heißem Chloroform leicht, in heißem Alkohol dagegen schwer löslich waren. Die Ausbeute war nahezu theoretisch. Die Analysen der über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{24}H_{16}O_2S_2$ eines 1,5-Di-(benzoylmercapto)-naphthalins berechneten in guter Übereinstimmung standen.

³¹ Ber. 25, 2735 (1892).

0 1021 g Substanz gaben 0·2701 g CO₂, 0·0346 g H₂O
0·0998 g " " 0·2642 g CO₂, 0·0345 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₆O₂S₂: C 71·95; H 4·03.

Gef.: C 72·15, 72·20; H 3·79, 3·87.

5 g Naphthalin-1,5-disulfochlorid wurden in 50 g Essigsäureanhydrid und 50 g Eisessig gelöst und 6—7 Stunden unter Hinzufügen von Natriumacetat und 50 g Zinkstaub im Ölbad zum Sieden erhitzt³². Hierauf wurde in der Hitze abgesaugt, der Rückstand noch einmal mit Eisessig ausgezogen und die vereinigten Filtrate in Wasser ausgegossen. Hierbei schieden sich 2 g eines Produktes aus, welches, aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert, schließlich den konstanten F. P. von 187—189° zeigte und durch einen Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Dimercaptonaphthalin hergestellten 1,5-Di-(acetylmercapto)-naphthalin identifiziert werden konnte.

Wurden 3·5 g dieser Verbindung in 25 cm³ 30% iger Kalilauge unter Zusatz von 86 cm³ Alkohol heiß gelöst und das nach dem Erkalten klar gebliebene Reaktionsgemenge mit 7 cm³ Dimethylsulfat versetzt, so schied sich sofort ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol oder Chloroform den konstanten F. P. von 150° zeigte und durch einen Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Dimercaptonaphthalin hergestellten 1,5-Di-(methylmercapto)-naphthalin identifiziert werden konnte.

³² Nach Versuchen von R. Kolm.

Zur Kenntnis der Schwefelsäureester der Kohlehydrate

Von

Erich Gebauer-Fülneegg*, William H. Stevens und Ernst Krug

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Princeton, U. S. A., und dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1923)

Im Zusammenhange mit im Gang befindlichen Arbeiten über Schwefelsäureester von Mono- und Polysacchariden sollte an einem typischen Beispiele die Reaktionsfähigkeit dieser Ester näher untersucht werden. Dieselben haben auch ein gewisses praktisches Interesse, da es etwa im Falle der Acetylierung von Zellulose in Gegenwart von Schwefelsäure bekannt ist, daß unerwünschterweise hierbei der Schwefelsäureanteil teilweise selbst substituierend wirkt. Es wurde daher die Ansicht vertreten¹, daß bei dieser Reaktion Schwefelsäureester als Zwischenstufen bei der Acetylierung der Zellulose in Betracht kommen und daß dann die SO_3H -Reste im Verlaufe der Reaktion den Acetylgruppen Platz machen.

Werden die verschiedensten Zuckerarten, wie Glukose, Dextrine, Zellulose und Stärke, mit Chlorsulfonsäure behandelt, so kristallisiert, wie Claesson² zuerst gefunden hat, nach einiger Zeit bei geeigneter Konzentration ein sehr hygroskopisches Produkt aus, das auf Grund seiner Analysenwerte als ein Monochlorglukosetetraschwefelsäureester aufgefaßt wurde. Der genannte Autor hatte bereits gezeigt, daß dieser Körper beim Behandeln mit Wasser unter stufenweiser Abspaltung des Halogens, bzw. der Schwefelsäurereste in schwefelsäureärmere Glukosederivate übergeht. C. Neuberger verwendete dann diese Reaktion in Verbindung mit Hydrolyse der Schwefelsäurereste im D. R. P. 403.705³ zur Gewinnung von Glukose aus Zellulose.

Zur Untersuchung der Reaktionsfähigkeit dieses Schwefelsäureanalogons der bekannten Acetochlorglukose wurde dieser leicht zugängliche, kristallinische Körper sowohl in festem Zustande als auch direkt ohne Abscheidung aus dem überschüssige Säure enthaltenden Reaktionsgemenge mit Essigsäureanhydrid behandelt. Hierbei entstand unter Austausch des Halogenatoms und der Schwefelsäurereste α -Pentaacetyl- d -glukose vom Schmelz-

* Der International Education Board hat mich bei dieser Arbeit durch Verleihung eines Forschungsstipendiums unterstützt, wofür auch hier bestens gedankt sei.

¹ E. Heuser, Textbook of Cellulose Chemistry, 1924.

² Journ. f. pr. Ch. [2] 20, 18 (1879).

³ Siehe auch D. R. P. 11836 und H. Ost, B. 46, 2995 (1913).

punkt 112°⁴. Sowohl von Zellulose ausgehend als auch aus Glukose wurden hiebei annähernd die gleichen Ausbeuten an rohem Acetylprodukt erhalten.

Wurde weiters das Monochlorglukosetetrasulfonat der Einwirkung von Acetylchlorid ausgesetzt, so entstand β -Acetochlorglukose vom F. P. 72—73°⁵, welche außer durch die physikalischen Konstanten auch noch durch die Überführung in β -Pentaacetyl-*d*-glukose vom F. P. 132° nach der Methode von Skraup und Kremann⁶ identifiziert wurde.

Es verdient jedenfalls hervorgehoben zu werden, daß bei den genannten beiden Reaktionen einmal ein Derivat der α -Form und das andere Mal ein solches der β -Reihe gefaßt wird. Die angeführte Bildung der β -Acetochlorglukose kann wohl auch als präparative Darstellungsweise empfohlen werden.

Auch mit Acetylbromid reagiert der Schwefelsäureester.

Acetyljodid hingegen wird unter Jodausscheidung offenbar zersetzt, bevor es mit dem Chlorglukoseschwefelsäureester reagiert.

Es sei an dieser Stelle auch noch kurz über Versuche berichtet, welche auf die Isolierung von Zwischenstufen des Abbaues der Zellulose mittels Chlorsulfonsäure hinzielten. Vor allem schien es wünschenswert, eine höhere Ausbeute an Zellobiose zu erzielen, als dies bisher möglich war. Bekanntlich hat gerade die Tatsache der geringen Zellobioseausbeuten beim Abbau von Zellulose James C. Irvine⁷ zu Betrachtungen über den Aufbau der einfachsten Zellulosebausteine veranlaßt. Die von genanntem Autor seinerzeit aufgestellte Formel trägt diesem Umstand Rechnung und ist, wie er selbst hervorhebt, nur eine vorläufige, welche mit der Auffindung einer annähernd 100%igen Ausbeute an Zellobiose ihre Berechtigung selbstverständlich verlieren müßte.

Die Annahme, daß die physikalische Beschaffenheit der Zellulose, ihre Faserstruktur und das Vorhandensein von Kristalliten an einem nicht einheitlich fortschreitenden Abbau schuld sei, der das bisher stets beobachtete Manko an Zellobiose erklären könnte, veranlaßte die Verwendung von Chlorsulfonsäure. Ihre intensive Wirkungsweise hätte den Großteil des Polysaccharides nach schneller Zerstörung des den Angriff der Reagenzien erschwerenden faserigen, bzw. kristallinen Aufbaues einer einheitlichen chemischen Reaktion unter annähernd gleichen Bedingungen zuführen sollen. Eine Unterbrechung des Abbaues im Zellobiosestadium hätte auf diese Weise unter Vermeidung weiterer Spaltung erreicht werden und zu besseren Ausbeuten führen sollen.

⁴ Beilstein (IV) II, 159.

⁵ Beilstein (IV) II, 161.

⁶ Monatsh. f. Ch. 22, 378 (1901).

⁷ Journ. chem. Soc. 123, 518, C. 1923 III, 1604, siehe z. B. auch K. Freudenberg B. 54, 771 (1921).

Tatsächlich gelang es, bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Zellulose die Reaktion in einem Stadium zu unterbrechen, in welchem Zellobiosederivate vorliegen, die durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid als Zellobioseoktoacetat erkannt wurden; die Ausbeuten waren aber keineswegs befriedigend, so daß die eingangs erörterten Voraussetzungen für Chlorsulfonsäure wohl nicht zutreffen dürften. Auch geringere Mengen Tetraacetylglukose konnten bei etwas zu weit fortgeschrittenem Abbau durch fraktionierte Kristallisation erhalten werden.

Versuchsteil.

2 g reine bei 105° sorgfältig getrocknete Watte wird unter bester Kühlung mit der drei- bis fünffachen Menge Chlorsulfonsäure versetzt, wobei auf gleichmäßige Mischung Gewicht gelegt wird. Das Reaktionsgemisch wird dann in einem Pulverglas verschlossen stehen gelassen. Nach etwa 8 Stunden ist der Großteil der Watte gelöst und die Kristallisation des Chlorglukosetetraschwefelsäureesters beginnt; nach 24 Stunden haben sich zur Aufarbeitung bereits genügende Mengen abgeschieden. Zur Isolierung wird die äußerst hygroskopische Substanz auf Ton unter Feuchtigkeitsausschluß zentrifugiert und dann im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd und festen Ätzkali am Tonteller weiter stehen gelassen. Auf diese Weise erhält man ein nahezu weißes Pulver, welches den Chlorglukosetetraschwefelsäureester, der zuerst von Claesson beschrieben wurde, darstellt.

Für die Umsetzungsreaktionen ist jedoch diese mühsame Isolierung nicht erforderlich. Das Reaktionsgemenge wird vielmehr tropfenweise unter guter Rührung und Eiskühlung in 20 cm³ Essigsäureanhydrid eingegossen. Nachdem Lösung erfolgt ist, wird in kochsalz- oder natriumacetathaltiges Wasser ausgegossen und nach dem Festwerden des Produktes filtriert. Nach dem Trocknen wird aus Benzin zur Konstanz kristallisiert, wobei 1.2 g eines bei 112° schmelzenden Körpers (in CHCl₃ $[\alpha]_D = 101.75^\circ$) erhalten wird. Diese Daten sowie die Analysenwerte beweisen das Vorliegen von α -Pentaacetyl-*d*-glukose.

0.0955 g Substanz: 0.1734 g CO₂, 0.0296 g H₂O.

Ber. für C₁₆H₂₂O₁₁: C 49.2%; H 5.6%.

Gef: C 49.52%; H 5.81%.

Zu demselben Resultat sowie annähernd gleicher Ausbeute gelangt man, wenn an Stelle der Watte die gleiche Menge Glukose zur Reaktion verwendet wird. Die Ausbeuten können durch längere Einwirkungsdauer noch gesteigert werden.

Beim Eintragen des aus 2 g Watte bzw. Glukose erhältlichen rohen Kristallbreies der Monochlorglukosetetraschwefelsäure in Acetylchlorid unter analogen Bedingungen und Ausgießen in Natriumacetat enthaltendes Wasser, Abfiltrieren, Trocknen des Niederschlages und Umkristallisieren aus Benzin werden Nadeln vom konst. Fp. von 73° und der spezifischen Drehung in CHCl₃ von $[\alpha]_D = 165.76^\circ$ erhalten, die hiedurch als β -Acetochlorglukose erkannt wurden.

1 g dieses Körpers wurde nach der Vorschrift von Skraup und Kreman⁸ mit Silberacetat in essigsaurer Lösung am Wasserbad erhitzt und hiebei, der Erwartung entsprechend, Pentaacetyl-*d*-glukose vom Fp. 132° und der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = 3.60^\circ$ (in CHCl₃) erhalten.

⁸ Monatsh. f. Ch. 22, 378 (1901).

Auch mit Acetylbromid reagiert das aus Watte bzw. Glukose und Chlorsulfonsäure erhaltliche rohe Reaktionsprodukt unter Austritt der Schwefelsäurereste.

Acetyljodid zersetzt sich unter Jodausscheidung, bevor noch eine weitergehende Umsetzung stattfinden kann.

Wurde die Reaktion zwischen Zellulose und Chlorsulfonsäure nach etwa 2 Stunden^o unterbrochen, das Reaktionsgemenge in Essigsäureanhydrid unter guter Kühlung eingerührt, in Kochsalz oder Natriumacetatlösung ausgegossen und filtriert, so wurde ein Rohprodukt gefaßt, aus welchem durch fraktionierte Kristallisation Oktoacetylzellobiose vom Fp. 229° erhalten werden konnte.

Wurde die Reaktion zwischen Chlorsulfonsäure und Watte jedoch nach etwa 5 Stunden unterbrochen, so konnten nach der Acetylierung durch fraktionierte Kristallisation geringe Mengen von Tetraacetylglukose vom Fp. 98° gefaßt werden.

^o Zellobiose kann schon nach etwa einer halben Stunde nachgewiesen werden.

Zur Kenntniss der Phenol- und Kresolsulfochloride

Von

Eugen Riesz, Fritz Berndt und Georg Hitschmann

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Über die Darstellung der Phenol- und Kresolsulfochloride war in dieser Zeitschrift bereits vor einiger Zeit berichtet worden¹. In vorliegender Arbeit wurden dieselben zunächst durch Überführung in ihre Anilide charakterisiert, wobei aus *p*-Kresoldisulfochlorid ein Produkt erhalten wurde, welches einen F. P. von 129° zeigte, während R. Anschütz und Th. Kürten² aus 4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfosäure mit Phosphorpentachlorid ein unreines, hygroskopisches, kristallinisches Sulfochlorid und aus diesem ein Anilid vom F. P. 231° erhielten³.

Da seinerzeit ferner für Phenol- und *m*-Kresoltrisulfochlorid isomere Formulierungen in Erwägung gezogen wurden, nach welchen der dritte Sulfochloridrest an Stelle des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe eingetreten ist, wurde auch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol- und *m*-Kresoltrisulfochlorid und anschließend auch auf die Phenol- und Kresoldisulfochloride untersucht. Hierbei entstanden aus Phenoldi- und trisulfochlorid die entsprechenden Chlorbenzolsulfochloride, u. zw. aus Phenoldisulfochlorid das zuerst von J. Pollak und L. v. Fiedler⁴ aus Phenoldisulfosäure, später von S. C. H. Olivier⁵ aus Disulfanilsäure und schließlich im hiesigen Laboratorium von E. Katscher⁶ aus Chlorbenzol mit Chlorsulfonsäure hergestellte 1-Chlorbenzol-2,4-disulfochlorid, aus Phenoltrisulfochlorid hingegen das von J. Pollak und L. v. Fiedler⁷ aus Phenoltrisulfosäure und später von S. C. H. Olivier⁸ aus Trisulfanilsäure dargestellte 1-Chlorbenzol-2,4,6-trisulfochlorid^{8a}.

o-Kresoldisulfochlorid konnte mit Phosphorpentachlorid in ein Chlortoluoldisulfochlorid übergeführt werden, welches zwar

¹ J. Pollak, E. Gebauer-Fülneegg und E. Riesz, Monatsh. f. Ch. 46, 383 (1925).

² Ann. 457, 264 (1927).

³ Diese Verhältnisse sollen noch in einer folgenden Mitteilung erörtert werden.

⁴ Monatsh. f. Ch. 39, 182 und 193 (1918).

⁵ Rec. 38, 351 (1919).

⁶ Dissertation E. Katscher, Wien 1923.

⁷ Monatsh. f. Ch. 39, 182 und 198 (1918).

⁸ Rec. 39, 194 (1920). ^{8a} Lange nach Abschluß der angeführten Versuche erschien eine Veröffentlichung von W. Davies und E. S. Wood (J. chem. Soc., London 1928. 1122, C. 1928, II., 238), in welcher auch über die Umwandlung von Phenoltrisulfochlorid in Chlorbenzoltrisulfochlorid berichtet wird.

gegenüber dem von W. P. W y n n e und J. B r u c e ⁹ aus 2-Amino-1-methylbenzol-3,5-disulfosäure hergestellten Produkt eine geringe Schmelzpunktdifferenz aufwies, mit demselben aber dennoch identisch sein dürfte, da der Schmelzpunkt des in vorliegender Arbeit erhaltenen Chlortoluoldisulfanilids mit demjenigen des von W. P. W y n n e und J. B r u c e ¹⁰ dargestellten wieder übereinstimmte.

Auch *m*-Kresoldi- und -trisulfochlorid gaben bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid die entsprechenden *m*-Chlortoluolsulfochloride.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *p*-Kresoldisulfochlorid entstand nicht *p*-Chlortoluoldisulfochlorid, sondern es wurde immer eine schwefelfreie Verbindung erhalten, die auf Grund ihrer Analysenwerte ein Pentachlortoluol darstellt. Der F.P. dieser Verbindung lag unmittelbar nach ihrer Darstellung und Reinigung konstant bei 196°, nach vierwöchigem Liegen im Exsikkator war er jedoch auf 218°, dem F.P. des *eso*-Pentachlortoluols ¹¹ gestiegen und blieb dann konstant. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten konnte vorläufig nicht erbracht werden; man könnte vielleicht Isomorphie annehmen oder eine Umlagerung des ev. primär entstandenen, noch unbekannten 3,4,5-Trichlorbenzalchlorids in *eso*-Pentachlortoluol.

Durch Überführung von Phenol-, bzw. *m*-Kresoltrisulfochlorid in dreifach substituiertes Chlorbenzol-, bzw. Chlortoluol erscheint die in der eingangs erwähnten Mitteilung noch in Betracht gezogene Esterformulierung ¹² die im Falle des *m*-Kresoltrisulfochlorids bereits durch Überführung in das Trimercaptoderivat ¹³ widerlegt worden war, endgültig ausgeschaltet.

Im Anschluß an die angeführten Versuche wurde auch das in der eingangs erwähnten Arbeit erhaltene *m*-Kresolsulfonyldisulfochlorid ¹⁴ durch Darstellung des Amids charakterisiert, während bei energischer Einwirkung von Anilin unter Aufspaltung des Sulfonyldringes das in vorliegender Arbeit schon beschriebene *m*-Kresoldisulfanilid entstand.

Versuchsteil.

I. Derivate des Phenols.

(Bearbeitet von Fritz Berndt.)

Phenoldisulfochlorid (F.P. 89°) wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Anilin eine Stunde erwärmt und der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand mit verdünnter Salzsäure digeriert, wobei sich das Anilid als bald erstarrendes Öl abschied. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlen-

⁹ Journ. chem. Soc., London, 73, 731 (1898); C. 1899, I., 199.

¹⁰ l. c.

¹¹ Beilstein und Kuhlberg, Ann. 150, 298 (1869).

¹² Monatsh. f. Ch. 46, 397 (1925).

¹³ J. Pollak und E. Riesz, Monatsh. f. Ch. 50, 251 (1928).

¹⁴ Monatsh. f. Ch. 46, 391 (1925).

stoff, Chloroform, unlöslich in Wasser und lieferte, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, ein analysenreines Produkt vom konstanten Schmelzpunkt 205° . Die Stickstoffbestimmungen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{18}H_{16}O_5S_2N_2$ eines Phenoldisulfanilids berechneten in Übereinstimmung standen.

0.1485 g Substanz: $8.35 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (20° , 747 mm)

0.1232 g „ $6.93 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (13° , 752 mm).

Ber. für $C_{18}H_{16}O_5S_2N_2$: N 6.93.

Gef.: N 6.44, 6.65.

3 g Phenoldisulfochlorid wurden mit 15 g Phosphorpentachlorid unter Zugabe einiger Tropfen Phosphoroxychlorid zwei Stunden auf $120\text{--}130^{\circ}$ erhitzt. Das nach dem Ausgießen auf Eis abgeschiedene Produkt konnte nach dem Umkristallisieren aus Ligroin durch den Schmelzpunkt (F. P. 88°) sowie den Mischschmelzpunkt mit dem aus Chlorbenzol hergestellten 1-Chlorbenzol-2,4-disulfochlorid mit genannter Verbindung identifiziert werden.

Phenoltrisulfochlorid (F. P. 193°) wurde analog wie das Disulfochlorid in sein Anilid übergeführt, welches in Alkohol, Essigester leicht, dagegen in Benzol, Äther, Chloroform schwer löslich war und nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 247° zeigte. Die Stickstoffbestimmungen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für ein Phenoltrisulfanilid berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1370 g Substanz: $8.95 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (16° , 752 mm)

0.1595 g „ $10.46 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (20° , 750 mm).

Ber. für $C_{21}H_{21}O_7N_3S_3$: N 7.51.

Gef.: N 7.63, 7.54.

Phenoltrisulfochlorid wurde analog wie das Disulfochlorid mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid chloriert, wobei ein in Benzol und Chloroform leicht, in Äther schwerer lösliches Produkt erhalten wurde, welches, aus Ligroin umkristallisiert, einen konstanten Schmelzpunkt von $170\text{--}171^{\circ}$ zeigte, der nach Angaben der Literatur¹⁵ dem 1-Chlorbenzol-2,4,6-trisulfochlorid zukommt. Auch die Chlor- und Schwefelbestimmungen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz getrockneten Substanz ergaben Werte, die mit den für die angenommene Formel berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1504 g Substanz: 0.2109 g AgCl, 0.2604 g BaSO₄

0.1228 g „ 0.1724 g AgCl, 0.2120 g BaSO₄.

Ber. für $C_6H_2O_6S_3Cl_4$: Cl 34.75; S 23.57.

Gef.: Cl 34.69, 34.73; S 23.78, 23.71.

II. Derivate des *o*-Kresols.

(Bearbeitet von Georg Hitschmann.)

o-Kresoldisulfochlorid (F. P. $85\text{--}86^{\circ}$) wurde in ätherischer Lösung analog, wie bei den Phenolsulfochloriden beschrieben, in sein Anilid übergeführt. Dasselbe war löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in den anderen organischen Lösungsmitteln und zeigte, wiederholt aus Eisessig umkristallisiert, schließlich den konstanten F. P. von 154° . Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{19}H_{18}O_5N_2S_2$ eines *o*-Kresoldisulfanilids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

¹⁵ Monatsh. f. Ch. 39, 198 (1918); Rec. 39, 194 (1920).

5·038 mg Substanz: 10·015 mg CO₂, 2·023 mg H₂O
 5·193 mg „ 10·326 mg CO₂, 2·133 mg H₂O
 0·1271 g „ 7·50 cm³ N₂ (23°, 748 mm)
 0·1725 g „ 9·91 cm³ N₂ (23°, 748 mm).

Ber. für C₁₉H₁₈O₅N₂S₂: C 54·51; H 4·34; N 6·70.
 Gef.: C 54·21, 54·23; H 4·49, 4·60; N 6·70, 6·52.

o-Kresoldisulfochlorid wurde mit der dreifach molaren Menge Phosphor-
 pentachlorid am Ölbad 6 Stunden auf 140° erwärmt und die nach dem Aus-
 gießen auf Eis sich abscheidende, zähflüssige, in den meisten organischen
 Lösungsmitteln leicht lösliche Masse aus Petroläther umkristallisiert, wobei rein
 weiße, kristallinische Warzen erhalten wurden, die schließlich den konstanten
 F. P. von 78° zeigten. Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur
 Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel
 C₇H₅O₄Cl₃S₂ eines Chlortoluoldisulfochlorids berechneten in guter
 Übereinstimmung standen.

5·121 mg Substanz: 4·812 mg CO₂, 0·947 mg H₂O*
 5·037 mg „ 4·731 mg CO₂, 0·829 mg H₂O
 0·1725 g „ 0·2273 g AgCl
 0·1231 g „ 0·1763 g BaSO₄.

Ber. für C₇H₅O₄Cl₃S₂: C 25·96; H 1·56; Cl 32·88; S 19·82.
 Gef.: C 25·62, 25·62; H 2·07, 1·84; Cl 32·60; S 19·67.

Da der F. P. des von W. P. Wynne und J. Bruce¹⁶ aus *o*-Toluidin-
 disulfosäure hergestellten *o*-Chlortoluoldisulfochlorids von 85° mit demjenigen
 des in dieser Arbeit aus *o*-Kresoldisulfochlorid hergestellten nicht übereinstimmte,
 wurde das *o*-Chlortoluoldisulfochlorid vom F. P. 78° in üblicher Weise in sein
 Anilid übergeführt, um dieses mit dem von Wynne und Bruce aus ihrem
 Disulfochlorid hergestellten Anilide zu vergleichen. Die auf diese Weise er-
 haltene Substanz wurde aus Eisessig umkristallisiert, wobei ein konstanter F. P.
 von 183° erreicht wurde, der mit dem F. P. des von Wynne und Bruce
 hergestellten Chlortoluoldisulfanilids in Übereinstimmung stand. Da auch die
 Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz
 Werte ergab, die mit den für die Formel C₁₉H₁₇O₄N₂S₂Cl berechneten überein-
 stimmten, ist der Verbindung die Formel eines 2-Chlortoluol-3,5-di-
 sulfanilids zuzuschreiben.

5·059 g Substanz: 9·642 mg CO₂, 1·863 mg H₂O
 5·127 mg „ 9·792 mg CO₂, 1·857 mg H₂O
 0·1253 g „ 0·0406 g AgCl
 0·2179 g „ 12·19 cm³ N₂ (23°, 748 mm).

Ber. für C₁₉H₁₇O₄N₂S₂Cl: C 52·20; H 3·92; Cl 8·12; N 6·41.
 Gef.: C 51·98, 52·09; H 4·12, 4·05; Cl 8·02; N 6·35.

III. Derivate des *m*-Kresols.

(Bearbeitet von Fritz Berndt.)

m-Kresoldisulfochlorid (F. P. 84—89°) wurde in üblicher Weise in äthe-
 rischer Lösung in sein Anilid übergeführt. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol,
 schwer in Chloroform, Äther und wurde zunächst aus Chloroform, dann aus
 Äther, bzw. sofort aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, worauf der konstante
 Schmelzpunkt der Substanz bei 185° lag. Die Stickstoffbestimmungen der im

¹⁶ Journ. chem. Soc., London, 73, 731 (1893); C. 1899, I., 199.

Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für ein *m*-Kresoldisulfanilid berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1546 g Substanz: 8.3 cm³ N₂ (13°, 754 mm)

0.1602 g „ 9.3 cm³ N₂ (14°, 754 mm).

Ber. für C₁₉H₁₈O₅N₂S₂: N 6.70.

Gef.: N 6.35, 6.85.

m-Kresoldisulfochlorid wurde mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 3 Stunden bei 130–140° chloriert, wobei nach dem Ausgießen auf Eis ein Produkt erhalten wurde, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Ligroin den konstanten Schmelzpunkt 125° zeigte. Die im Vakuum zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₇H₅O₄S₂Cl₃ eines Chlortoluoldisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

5.086 mg Substanz: 4.850 mg CO₂, 0.804 mg H₂O

5.720 mg „ 5.490 mg CO₂, 0.970 mg H₂O

0.1493 g „ 0.1967 g AgCl, 0.2188 g BaSO₄

0.1181 g „ 0.1559 g AgCl, 0.1714 g BaSO₄.

Ber. für C₇H₅O₄S₂Cl₃: C 25.96; H 1.56; Cl 32.88; S 19.82.

Gef.: C 26.01, 26.17; H 1.76, 1.89; Cl 32.59, 32.66;
S 20.13, 19.93.

m-Kresoltrisulfochlorid (F.P. 151°) wurde analog wie die besprochenen Disulfochloride in das Anilid übergeführt, welches in Alkohol, Essigester leicht, in Benzol und Äther schwer löslich war und, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, einen konstanten Schmelzpunkt von 235° zeigte. Die Stickstoffbestimmungen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel C₂₅H₂₃O₇N₃S₃ eines Kresoltrisulfanilids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1517 g Substanz: 9.81 cm³ N₂ (15°, 755 mm)

0.1485 g „ 9.40 cm³ N₂ (14°, 752 mm).

Ber. für C₂₅H₂₃O₇N₃S₃: N 7.33.

Gef.: N 7.61, 7.45.

m-Kresoltrisulfochlorid wurde mit der fünffachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid unter Zugabe einiger Tropfen Phosphoroxychlorid wie üblich bei 130–140° chloriert, wobei die beim Ausgießen auf Eis ausgeschiedene zähe Masse, aus Ligroin umkristallisiert, schließlich einen konstanten Schmelzpunkt von 161° zeigte. Die im Vakuum zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₇H₄O₆S₃Cl₄ eines *m*-Chlortoluoltrisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

6.662 mg Substanz: 4.913 mg CO₂, 0.680 mg H₂O

7.020 mg „ 5.184 mg CO₂, 0.781 mg H₂O

0.1352 g „ 0.1830 g AgCl, 0.2259 g BaSO₄

0.1086 g „ 0.1476 g AgCl, 0.1821 g BaSO₄.

Ber. für C₇H₄O₆S₃Cl₄: C 19.91; H 0.95; Cl 33.60; S 22.79.

Gef.: C 20.11, 20.14; H 1.14, 1.24; Cl 33.48, 33.62;
S 22.95, 23.03.

Im Anschluß an die besprochenen Versuche wurde *m*-Kresolsulfonyldisulfochlorid (Zersetzungspunkt um 290°) mit überschüssigem Ammoncarbonat unter Zugabe einiger Tropfen konzentrierten Ammoniaks ca. 1 Stunde erhitzt, hierauf mit Wasser digeriert und das abgeschiedene Amid wiederholt aus Alkohol

umkristallisiert. (Zersetzungspunkt gegen 300° .) Die Stickstoffbestimmungen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{14}H_{14}O_{10}S_4N_2$ eines Kresolsulfonyliddisulfamids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1523 g Substanz: $6.80 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (13° , 750 mm)

0.1604 g " $7.43 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (15° , 750 mm).

Ber. für $C_{14}H_{14}O_{10}S_4N_2$: N 5.62.

Gef.: N 5.26, 5.41.

4 g *m*-Kresolsulfonyliddisulfochlorid wurden in 20 g Anilin (theoretische Menge 2.8 g) suspendiert und durch Erwärmen bei einer Temperatur von $160-170^{\circ}$ in Lösung gebracht. Da das Sulfonylid in Äther und den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, diente in diesem Falle das überschüssige Anilin als Lösungsmittel. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in viel verdünnte Salzsäure gegossen, wobei sich ein Produkt abschied, welches sich beim Versetzen mit Eisenchlorid rot färbte und nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (F. P. 185°) sowie durch die Analysen mit *m*-Kresoldisulfanilid identifiziert wurde. Die Sulfonylidsprengung dürfte offenbar das als Lösungsmittel verwendete Anilin bei der verhältnismäßig hohen Reaktions-temperatur verursacht haben.

5.089 mg Substanz: 10.195 mg CO_2 , $2.147 \text{ mg H}_2\text{O}$

4.982 mg " 9.950 mg CO_2 , $2.084 \text{ mg H}_2\text{O}$

0.1508 g " $8.60 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (14° , 750 mm)

0.1542 g " $8.81 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (14° , 751 mm).

Ber. für $C_{19}H_{18}O_5S_2N_2$: C 54.51; H 4.33; N 6.69.

Gef.: C 54.61, 54.47; H 4.72, 4.68; N 6.69, 6.71.

IV. Derivate des *p*-Kresols.

(Bearbeitet von Georg Hitschmann¹⁷.)

p-Kresoldisulfochlorid vom F. P. 105° wurde, wie üblich, in ätherischer Lösung mit der vierfach molaren Menge Anilin eine Stunde erwärmt, hierauf der Äther abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und das sich hierbei abscheidende Anilid aus Eisessig umkristallisiert, worauf der konstante F. P. der Verbindung bei 129° lag. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel $C_{19}H_{18}O_5N_2S_2$ eines *p*-Kresoldisulfanilids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

5.138 mg Substanz: 10.239 mg CO_2 , $2.080 \text{ mg H}_2\text{O}$.

5.099 mg " 10.147 mg CO_2 , $2.037 \text{ mg H}_2\text{O}$

0.1827 g " $10.52 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (21° , 749 mm)

0.1577 g " $8.89 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (21° , 749 mm).

Ber. für $C_{19}H_{18}O_5N_2S_2$: C 54.51; H 4.34; N 6.70.

Gef.: C 54.35, 54.27; H 4.53, 74.4; N 6.49, 6.45.

p-Kresoldisulfochlorid (F. P. 105°) wurde mit der dreifachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid am Ölbad 4 Stunden auf ca. 130° erhitzt, worauf sich nach dem Ausgießen auf Eis eine zähflüssige Masse abschied, die, aus Petroläther umkristallisiert, lange, feine Nadelchen vom konstanten F. P. 196° lieferte, welche chlorhaltig, jedoch vollständig schwefelfrei waren. Nach vier-

¹⁷ Zum Teil mitbearbeitet von Franz Pilpel.

wöchentlichem Lagern im Exsikkator war jedoch der Schmelzpunkt der Substanz, die sich beim Versetzen mit Eisenchloridlösung nicht verfärbte und gegen achtstündiges Kochen mit 2 normaler Kalilauge sowie eineinhalbstündiges Erhitzen mit 3% iger Kaliumpermanganatlösung resistent war, auf 218° gestiegen und stimmte dann mit demjenigen des *eso*-Pentachlortoluols überein. Auch die Analyse sowohl der bei 196° als auch der bei 218° schmelzenden vakuumkonstanten Substanz lieferte Werte, welche mit den für die Formel $C_7H_3Cl_5$ berechneten übereinstimmten.

4.733 mg Substanz: 5.437 mg CO_2 , 0.593 mg H_2O

6.811 mg „ 18.285 mg AgCl.

Ber. für $C_7H_3Cl_5$: C 31.79; H 1.14; Cl 67.07.

Gef.: C 31.34; H 1.40; Cl 66.42.

Die bei 196° schmelzende Verbindung stellt möglicherweise das 3,4,5-Trichlorbenzalchlorid dar, welches sich in *eso*-Pentachlortoluol umlagerte. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse sind Versuche geplant.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *p*-Kresol konnte weder der bei 196° noch der bei 218° schmelzende Körper erhalten werden, sondern es entstand in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur¹⁸ ein *p*-Kresolphosphorsäureester.

¹⁸ Anna Wolkow, Z. 1870, 3222. W. Autenrieth und A. Geyer, Ber. 41 154 (1908).

Zu

war
unte
äuße
word
disul
scho
werd

o-Kr
R. F
2-ox
des
3,5-o

für

zunä
seifu
aber
Trin
Nitr
für
grup
halt
gest
oder

333 (1

Zur Konstitutionsermittlung der Kresoldisulfochloride

Von

Eugen Riesz und Franz Pilpel

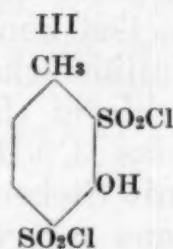
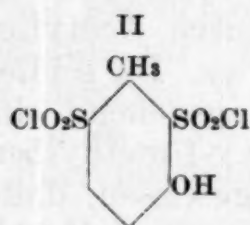
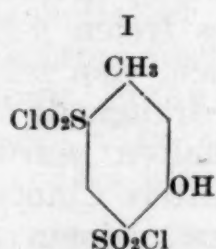
Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Die Konstitution der drei isomeren Kresoldisulfochloride war anlässlich ihrer Darstellung¹, bzw. ihrer Charakterisierung² unter Zugrundelegung der Substitutionsgesetzmäßigkeiten zwar äußerst wahrscheinlich gemacht, nicht aber exakt bewiesen worden. In vorliegender Arbeit sollten nun die drei Kresoldisulfochloride behufs einwandfreier Konstitutionsermittlung in schon genau bekannte chemische Verbindungen übergeführt werden.

Durch verdrängende Nitrierung der durch Verseifung des *o*-Kresoldisulfochlorids erhaltenen Disulfosäure konnte das von R. H. C. Neville und A. Winther³ hergestellte 3,5-Dinitro-2-oxy-1-methylbenzol erhalten werden, wodurch die Konstitution des *o*-Kresoldisulfochlorids als die eines 2-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfochlorids endgültig bewiesen war.

Behufs Konstitutionsermittlung des *m*-Kresoldisulfochlorids, für welches die Formeln I, II, III in Betracht kamen, wurde



zunächst auch die verdrängende Nitrierung der durch Verseifung erhaltenen entsprechenden Disulfosäure versucht, wobei aber lediglich das für die Konstitutionsaufklärung ungeeignete Trinitro-*m*-kresol⁴ erhalten wurde. Dagegen gelang es durch Nitrierung des *m*-Kresoldisulfochlorids selbst in die dritte, noch für die Substitution in Betracht kommende Stelle eine Nitrogruppe einzuführen. Die Nitrogruppe des auf diese Weise erhaltenen Nitrokresoldisulfochlorids, dessen Anilid auch dargestellt wurde, kann nun je nach Zutreffen der Formeln I, II oder III für das *m*-Kresoldisulfochlorid in Stellung 2 oder 4 oder

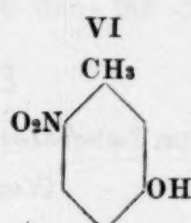
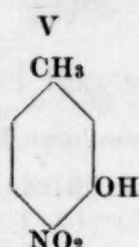
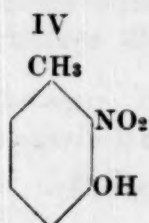
¹ J. Pollak, E. Gebauer-Fülneegg und E. Riesz, Monatsh. f. Ch. 46, 383 (1925).

² Siehe vorhergehende Mitteilung.

³ Ber. 13, 1946 (1880).

⁴ Beilstein (4. Auflage) VI, 387.

6 stehen. Werden beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck beide Sulfochloridreste des Nitrokresoldisulfochlorids abgespalten, so müssen dementsprechend die Mononitrokresole IV, V, bzw. VI entstehen. Die hierbei entstehende Nitroverbindung erwies sich nun als identisch mit dem vizinalen Derivat⁵ der Formel IV, so



daß die abgespaltenen Sulfochloridreste nur in den Stellen 4 und 6 gestanden sein können, dem *m*-Kresoldisulfochlorid folglich nur die Formel I zugeschrieben werden kann.

Aus *p*-Kresoldisulfochlorid (F.P. 105°) war ein Anilid vom F.P. 129° hergestellt worden⁶, während R. Anschütz und Th. Kürten⁷ aus 4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfosäure über ein Sulfochlorid ein Anilid vom F.P. 231° erhielten. Es wurde nun das *p*-Kresoldisulfochlorid vom F.P. 105° in sein Acetylderivat (F.P. 121°) übergeführt, welches trotz des etwas höheren Schmelzpunktes durch einen Mischschmelzpunkt mit dem nach der Methode von R. Anschütz und L. Hodenius⁸, bzw. Th. Kürten⁹ hergestellten *p*-Acetylkresoldisulfochlorid (F.P. 116°) identifiziert wurde. Letztere Verbindung lieferte beim Behandeln mit Anilin nicht erst das *p*-Acetylkresoldisulfanilid, sondern gleich unter Verseifung der Acetylgruppe das schon erwähnte freie *p*-Kresoldisulfanilid vom F.P. 129°. Acetyl-*p*-kresoldisulfanilid selbst konnte nur durch Acetylierung des freien *p*-Kresoldisulfanilids erhalten werden. Da schließlich noch, vom *p*-Kresoldisulfochlorid (F.P. 105°) ausgehend, durch verdrängende Nitrierung das 3,5-Dinitro-4-oxy-1-methylbenzol erhalten wurde, ist wohl mit Sicherheit nachgewiesen, daß dem mittels Chlorsulfonsäure aus *p*-Kresol erhaltenen Sulfochlorid, bzw. seinem Anilid vom F.P. 129° die Konstitution eines 1-Methyl-4-oxybenzol-3,5-disulfochlorids, bzw. -sulfanilids zukommt. Eine Erklärung für den abweichenden Schmelzpunktsbefund von R. Anschütz und Th. Kürten kann vorläufig nicht gegeben werden.

Versuchsteil.

5 g *o*-Kresoldisulfochlorid (F.P. 86°) wurden mit der zehnfachen Menge 30%igen Alkohols bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion und hierauf mit 2 n. Salpetersäure erhitzt. Die hierbei abgeschiedene Substanz erwies sich, aus Alkohol umkristalli-

⁵ E. Khotinsky, W. Jacopson-Jacopmann, Ber. 42, 3098 (1909).

⁶ Siehe vorhergehende Mitteilung.

⁷ Ann. 457, 264 (1927).

⁸ Ann. 415, 79 (1918).

⁹ l. c.

siert durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (F. P. 86°)¹⁰ mit dem 1-Methyl-2-oxy-3,5-dinitrobenzol identisch. Auch die Stickstoffbestimmung der im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab einen mit der Formel $C_7H_6O_5N_2$ übereinstimmenden Wert.

0.1362 g Substanz: $16.8 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (15° , 745 mm).

Ber. für $C_7H_6O_5N_2$: 14.14.

Gef.: 14.33.

m-Kresoldisulfochlorid wurde, wie beim *o*-Kresoldisulfochlorid beschrieben, mit 30%igem Alkohol verseift und mit der berechneten Menge Soda in das Natriumsalz der Kresoldisulfosäure übergeführt. Dasselbe wurde mit 2 n. Salpetersäure zur Trockene eingedampft, wobei eine nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 107° schmelzende Verbindung erhalten wurde, die durch Mischschmelzpunkt mit Trinitro-*m*-kresol¹¹ identifiziert wurde. Auch die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab Werte, die mit der Formel $C_7H_5O_7N_3$ übereinstimmten.

4.987 mg Substanz: 6.390 mg CO_2 $1.088 \text{ mg H}_2\text{O}$.

Ber. für $C_7H_5O_7N_3$: C 34.57, H 2.07.

Gef.: C 34.96, H 2.44.

0.5 g *m*-Kresoldisulfochlorid wurden in 5 cm^3 rauchender Salpetersäure eingetragen, wobei heftige Reaktion eintrat, nach deren Beendigung mit Wasser verdünnt wurde. Das hierbei abgeschiedene Produkt lieferte, aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, gelbliche Nadeln vom konstanten F. P. 183° , die sich, in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, rot färben. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_7H_5O_7NCl_2S_2$ eines Nitro-*m*-kresoldisulfochlorids berechneten übereinstimmten.

0.1230 g Substanz: 0.1072 g CO_2 $0.0175 \text{ g H}_2\text{O}$

0.1674 g „ $6.0 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (19° , 745 mm)

0.1118 g „ 0.0923 g AgCl 0.1522 g BaSO_4 .

Ber. für $C_7H_5O_7NCl_2S_2$: C 24.00, H 1.44, N 4.00, Cl 20.26, S 18.31.

Gef.: C 23.78, H 1.59, N 4.11, Cl 20.42, S 18.70.

Das Nitro-*m*-kresoldisulfochlorid wurde zu seiner Charakterisierung in ätherischer Lösung in üblicher Weise in das Anilid übergeführt, welches, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei $212\text{--}215^{\circ}$ unter Zersetzung schmilzt. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{10}H_{17}O_7N_3S_2$ eines Nitro-*m*-kresoldisulfanilids berechneten gut übereinstimmten.

¹⁰ l. c.

¹¹ l. c.

0·1147 g	Substanz:	0·2061 g CO ₂	0·0397 g H ₂ O
0·1052 g	"	8·5 cm ³ N	(18°, 738 mm)
0·1027 g	"	8·3 cm ³ N	(17°, 736 mm).
0·1267 g	"	0·1290 g BaSO ₄ .	

Ber. für C₁₀H₁₁O₇N₃S₂: C 49·22, H 3·70, N 9·07, S 13·84.
 Gef.: C 49·02, H 3·87, N 9·20, 9·21, S 13·98.

0·5 g Nitro-*m*-kresoldisulfochlorids wurden mit 5 cm³ konzentrierter Salzsäure im Rohr 2 Stunden auf 160° erhitzt und der Röhreninhalt nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, wobei in der wässrigen Schicht Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte, ein Zeichen der Abspaltung der Sulfogruppen. Aus der Ätherlösung verblieb nach dem Eindampfen ein ölig, dunkler Rückstand, der beim längeren Stehen erstarrte und zur Reinigung der Hochvakuumdestillation unterworfen wurde. Das bei 0·5 mm zwischen 60—68° übergehende ölige Destillat erstarrte bald zu gelben Kristallen vom F.P. 36°, die, im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet, Analysenwerte gaben, die auf die Formel C₇H₇O₃N eines Mononitrokresols hindeuten.

5·235 mg	Substanz:	10·286 mg CO ₂	2·129 mg H ₂ O
5·025 mg	"	9·890 mg CO ₂	2·162 mg H ₂ O.
	Ber. für C ₇ H ₇ O ₃ N:	C 54·89,	H 4·61.
	Gef.:	C 53·60, 53·69,	H 4·55, 4·81.

Von den drei in Betracht kommenden Mononitro-*m*-kresolen wird nun das 2-Nitro-3-oxy-1-methylbenzol in der Literatur als ölig beschrieben¹², während der F.P. des 4-Nitro-3-oxy-1-methylbenzols bei 56°¹³ und der des 6-Nitro-3-oxy-1-methylbenzols bei 129°¹⁴ angegeben ist. Da nun das vorliegende Mononitrokresol mit letzterer Verbindung wegen der sehr großen Schmelzpunktdifferenz nicht identisch sein kann, beim Vermischen mit dem bei 56° schmelzenden 4-Nitro-3-oxy-1-methylbenzol hingegen bei einer Zimmertemperatur von ca. 27° sofort flüssig wurde, also eine deutliche Schmelzpunktdepression zeigte, kann es nur das 2-Nitro-3-oxy-1-methylbenzol vorstellen, welches offenbar bisher nicht in diesem Reinheitsgrade und daher nur ölig erhalten werden konnte.

p-Kresoldisulfochlorid vom F.P. 105° wurde mit 30%igem Alkohol durch längeres Kochen verseift, wobei zunächst die bei 115° schmelzende, auch von R. Anschütz und Th. Kürten¹⁵ bereits beschriebene Disulfosäure erhalten wurde, deren durch Neutralisieren mit Soda hergestelltes Natriumsalz nach dem Trocknen im Vakuum bei 135° mit der dreifachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid acht Stunden lang auf 120—130° erwärmt wurde, worauf eine genau neutralisierte Probe, mit Eisenchlorid-

¹² E. Khotinsky, W. Jacopson-Jacopmann, l. c.

¹³ W. Städel, Ann. 217, 52 (1883), Ann. 259, 223 (1890).

¹⁴ W. Städel, Ann. 217, 52 (1883), Ann. 259, 212 (1890).

¹⁵ Ann. 457, 264 (1927).

lösung versetzt, keine Verfärbung mehr gab. Das zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Äther gut gewaschene Produkt wurde hierauf nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd mit einem Überschuß von Phosphorpentachlorid bei Wasserbadtemperatur 6—8 Stunden lang erwärmt, worauf die nach dem Ausgießen auf Eis erhaltene Verbindung, aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin umkristallisiert, durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (F. P. 116°) mit dem nach den Angaben von R. Anschütz und L. Hodenius¹⁶, bzw. R. Anschütz und Th. Kürten¹⁷ hergestellten Acetyl-*p*-kresoldisulfochlorid identifiziert wurde¹⁸. Ein mit dem Anschützschen, wie der Mischschmelzpunkt zeigte, identisches, wenn auch um einige Grade höher bei 121° schmelzendes Acetyl-*p*-kresoldisulfochlorid wurde auch erhalten, als *p*-Kresoldisulfochlorid vom F. P. 105° direkt mit der dreifach theoretischen Menge Essigsäureanhydrid am Wasserbade bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion erwärmt, das Reaktionsgemisch hierauf mit kaltem Wasser zersetzt und das abgeschiedene Produkt aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wurde. Auch die Analysen dieser im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_9H_8O_6Cl_2S_2$ eines Acetyl-*p*-kresoldisulfochlorids berechneten in Übereinstimmung standen.

0·0977 g Substanz:	0·1112 g CO ₂	0·0210 g H ₂ O
0·1139 g „	0·1288 g CO ₂	0·0283 g H ₂ O
0·1249 g „	0·1034 g AgCl	0·1649 g BaSO ₄

Ber. für $C_9H_8O_6Cl_2S_2$: C 31·12, H 2·32, Cl 20·43, S 18·47.

Gef.: C 31·05, 30·85, H 2·41, 2·78, Cl 20·48, S 13·64.

Wurde das nach den Angaben von Anschütz und seinen Mitarbeitern hergestellte Acetyl-*p*-kresoldisulfochlorid in üblicher Weise zur Darstellung des Anilids in ätherischer Lösung mit Anilin erwärmt, entstand ein sich beim Versetzen mit Eisenchloridlösung verfärbendes Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig durch den Schmelz- und Mischschmelzpunkt von 129° mit dem bereits angeführten freien *p*-Kresoldisulfanilid¹⁹ identifiziert wurde. Das Anilin hatte also die Acetylgruppe abgespalten.

Zur Darstellung des Acetyl-*p*-kresoldisulfanilids wurde *p*-Kresoldisulfanilid mit der dreifach theoretischen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade eine Stunde erhitzt, worauf nach Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser sich ein Anilid abschied, welches sich beim Versetzen mit Eisenchloridlösung nicht mehr verfärbte und durch Umfällen mittels Wasser und Alkohol gereinigt, schließlich einen F. P. von 105—110° zeigte.

¹⁶ Ann. 415, 79 (1918).

¹⁷ l. c.

¹⁸ Zum Teil mitbearbeitet von Georg Hitschmann.

¹⁹ Siehe vorhergehende Mitteilung.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{21}H_{20}O_6N_2S_2$ eines Acetyl-*p*-kresoldisulfanilids berechneten gut übereinstimmen.

0.1251 g Substanz:	0.2507 g CO ₂	0.0517 g H ₂ O
0.1086 g "	0.2172 g CO ₂	0.0427 g H ₂ O
0.1912 g "	10.5 cm ³ N	(18°, 747 mm).
0.0995 g "	0.1022 g BaSO ₄ .	

Ber. für $C_{21}H_{20}O_6N_2S_2$: C 54.76, H 4.38, N 6.09, S 13.92.
C 54.67, 54.56, H 4.63, 4.40, N 6.33, S 14.11.

Von der aus dem *p*-Kresoldisulfochlorid (F. P. 105°), wie bereits beschrieben, durch Verseifung mit 30%igem Alkohol erhaltenen Disulfosäure wurde ein Teil mit verdünnter Salpetersäure einige Zeit erwärmt, worauf der abgeschiedene Niederschlag, aus Alkohol umkristallisiert, durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (F. P. 80°) mit 1-Methyl-4-oxy-3,5-dinitrobenzol²⁰ identifiziert wurde. Auch die Stickstoffbestimmung der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab einen mit der Formel $C_7H_6O_5N_2$ übereinstimmenden Wert.

0.1073 g Substanz: 13.4 cm³ N (17°, 739 mm).

Ber. für $C_7H_6O_5N_2$: N 14.14.

Gef.: N 14.29.

²⁰ Neville und Winther, Ber. 13, 1946 (1880); Nölting und Kohn, Ber. 17, 358 (1884).

Über die Synthese von berberinartigen Basen aus Verbindungen vom Typus des Tetrahydro-papaverins

Von

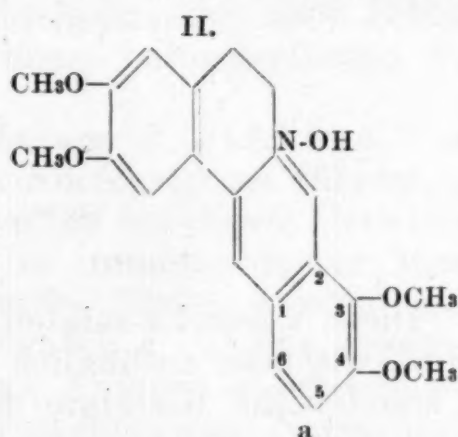
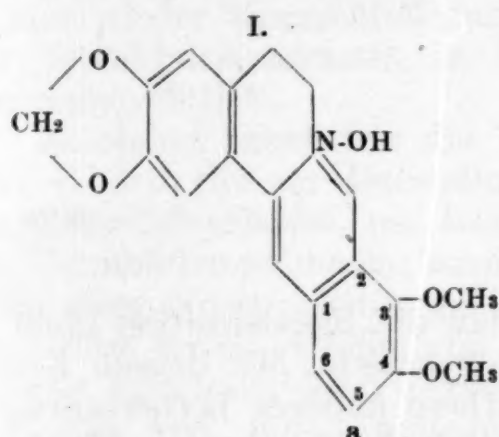
Ernst Späth, w. M. d. Akad. d. Wiss., und Erich Kruta

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

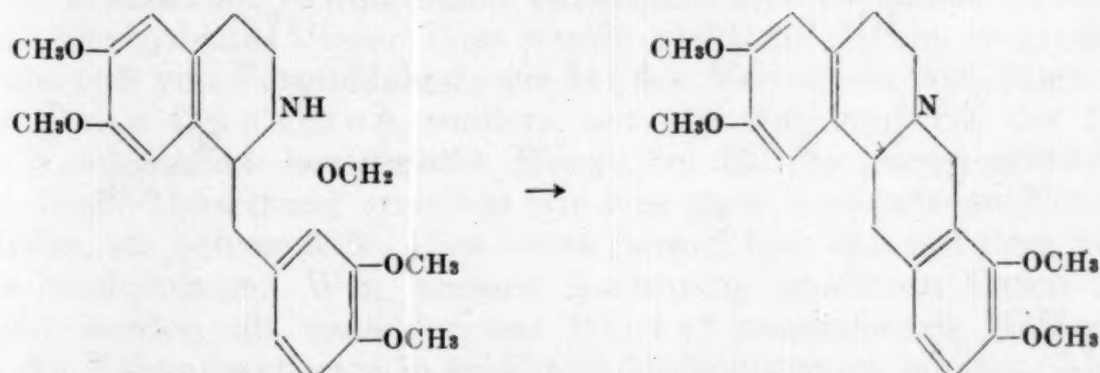
(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Allgemeines.

Alle bisher aufgefundenen Alkaloide vom Berberintypus, so Berberin (Formel I), Palmatin (II) und andere, sind derart ge-

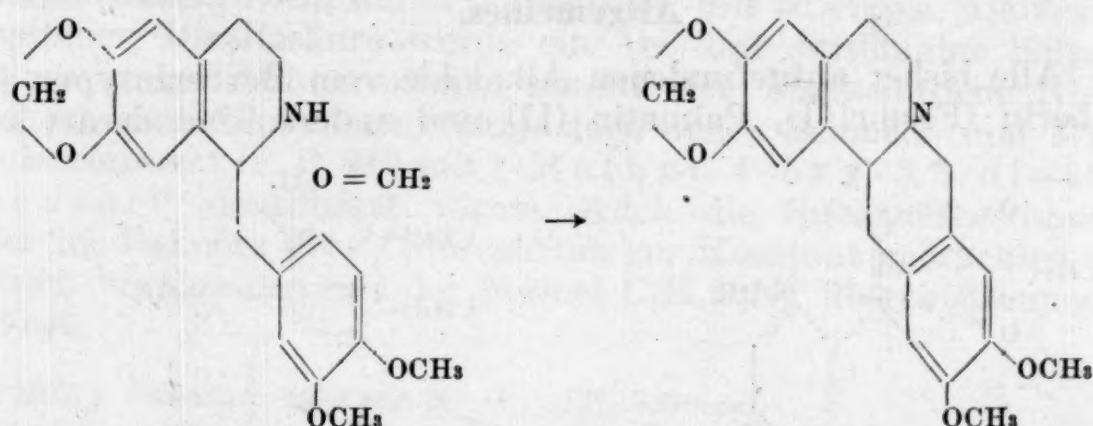


baut, daß die am unteren Benzolkern *a* befindlichen Methoxyl- oder Methylendioxy-Gruppen an den Stellen 3 und 4 dieses Ringes angeordnet sind. Man hat bald vermutet, daß der Aufbau dieser Basen in der Pflanze durch Kondensation von Verbindungen von der Art des Tetrahydro-papaverins mit Formaldehyd erfolgen werde, was im Falle der phytochemischen Synthese des Tetrahydro-palmatins die folgende Umsetzung ergeben würde:

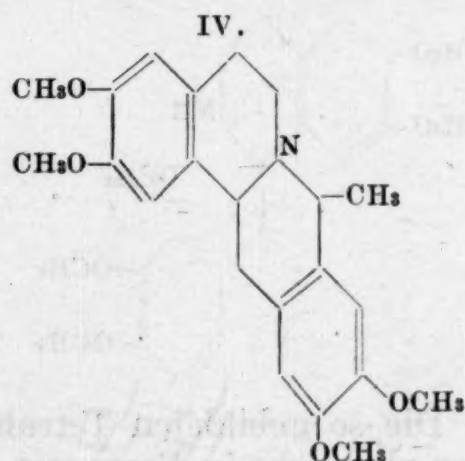
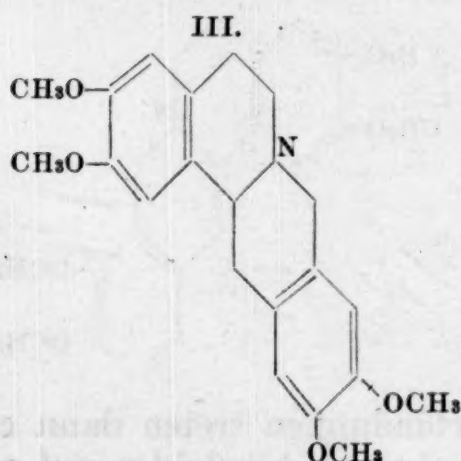


Die so gebildeten Tetrahydroverbindungen treten dann entweder als solche in Form von optisch aktiven Alkaloiden auf oder werden durch Oxydationsprozesse in inaktive quaternäre Verbindungen überführt. Als man daranging, diese Synthese im Laboratorium durchzuführen, stieß man auf Ergebnisse, welche

mit der ausgesprochenen Hypothese im Widerspruch standen. Zwar hatten Pictet und Gams¹ im Jahre 1911 eine Synthese des Tetrahydro-berberins beschrieben, bei der sie durch Einwirkung von Methylal und Salzsäure auf Veratryl-norhydrohydrastinin die künstliche Darstellung dieser Base erreicht haben wollten. Wie aber vor einigen Jahren Haworth, Perkin und Rankin² gezeigt haben, entsteht bei der von Pictet mitgeteilten Einwirkung nicht Tetrahydro-berberin, sondern eine bei der gleichen Temperatur schmelzende isomere Base, in der die beiden Methoxylgruppen des unteren Benzolkernes bei 4 und 5 angegliedert sind. Die Kondensation war in der folgenden Weise vor sich gegangen:



Diese Versuche zeigten also, daß die Kondensation nicht so verlief, wie man anfänglich erwarten konnte. Mit diesem Ergebnis standen die Resultate der Synthese anderer berberinartiger, in der Natur nicht vorkommender Stoffe im besten Einklang. So erhielten Pictet und Tsan Quo Chou³ bei der Kondensation von Tetrahydro-papaverin mit Methylal und Salzsäure kein Tetrahydro-palmatin, sondern das isomere Norcoralydin (Formel III). Bei der Einwirkung von Acetal und Salzsäure auf Tetrahydro-papaverin beobachteten Pictet und Malinowski⁴ keine Bildung eines der razemischen Corydaline, sondern das Entstehen der isomeren Coralydine (Formel IV).



¹ B. 44, 2480 (1911).

² Soc. 125, 1675 (1924).

³ B. 49, 370 (1916).

⁴ B. 46, 2688 (1913).

Kondensiert man also Verbindungen vom Typus des Tetrahydro-papaverins mit Aldehyden, so greifen dieselben nicht an der Stelle 2 des Benzylkomplexes ein, sondern der Ringschluß wird bei 6, also in *p*-Stellung zu einer Methoxylgruppe, herbeigeführt. Obzwar diese Ergebnisse die mitgeteilten Ansichten über die Bildung von berberinartigen Verbindungen nicht bestätigten, schien es uns, daß dieser Hypothese doch ein verwendbarer Kern zugrunde liegen müsse. Die Arbeiten, die wir in den letzten Jahren über höher molekulare Alkaloide durchgeführt haben, machten uns plausibel, daß die Bildung der vielen Alkaloiden zugrunde liegenden komplizierten Ringsysteme aus den nicht oder nur partiell methylierten Bausteinen vor sich geht und daß erst nach Vollzug der Ringschlüsse weitere Methylierung einsetzt und zum natürlichen Alkaloid führt. Als Folge dieser Überlegungen haben wir geprüft, wie sich das vollständig entmethylierte Tetrahydropapaverin bei der Kondensation mit Formaldehyd verhält, ob hier wieder Ringschluß zum Norcoralydin oder auch Bildung von Tetrahydro-palmin in Form ihrer entmethylierten Verbindungen eintritt.

Zunächst haben wir die Versuche von Pictet und Tsan Quo Chou, die zur Darstellung des Norcoralydins führten, genauer durchgearbeitet, um festzustellen, ob bei dieser Umsetzung das Tetrahydro-palmin wenigstens in untergeordneter Menge neben dem Norcoralydin gebildet werde. Hierbei wurden einige Ergebnisse erzielt, welche von den Angaben Pictets abwichen. Arbeitet man nach der Vorschrift dieser Autoren, so erreicht man nicht die von ihnen angegebene Ausbeute von Norcoralydin (80–85%), sondern gewinnt nur 46% an dieser Base. Auch liegt der Schmelzpunkt des reinen Norcoralydins nicht bei 157–158°, sondern bei 151.5–152.5°. Trotz sorgfältiger Untersuchung aller Fraktionen konnte bei dieser Reaktion keine Spur von Tetrahydro-palmin gefunden werden. Von Stoffen berberinartiger Struktur entstand ausschließlich Norcoralydin.

Hierauf ließen wir Formaldehyd auf Tetrahydro-papaverin unter geänderten Bedingungen einwirken. Die verdünnte Lösung des Chlorhydrates dieser Base wurde nicht mit einem so großen Überschuß von Formaldehyd wie bei den Versuchen von Pictet und Tsan Quo Chou, sondern nur mit der doppelten der für die Kondensation berechneten Menge bei 100° reagieren gelassen. Bei dieser Umsetzung erzielten wir eine gute Ausbeute an Norcoralydin, sie betrug 69%. Dies weist darauf hin, daß auf dem von uns beschriebenen Weg bessere Ausbeuten an diesen Basen erreicht werden als nach der von Pictet angegebenen Methode, bei der Nebenreaktionen in erhöhtem Maße eintreten können. Aber auch hier gab die genaue Durcharbeitung des Versuches nicht die geringste Menge Tetrahydro-palmin.

Nun haben wir Tetrahydro-papaverolin mit Formaldehyd reagieren gelassen. Diese Base erhält man, wenn man Tetrahydro-papaverin mit der 10fachen Menge rauchender Salzsäure 5 Stunden

auf 150—155° erhitzt. Das schwer lösliche Chlorhydrat erlaubte eine leichte Reinigung dieser Verbindung. Die verdünnte wässrige Lösung dieses Salzes wurde mit der 1½fachen der berechneten Menge Formaldehyd 5 Stunden auf 100° erhitzt und das vom Lösungsmittel befreite Reaktionsprodukt nach dem Abbinden der Salzsäure in absolut methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Diazomethan methyliert. Aus dem Methylierungsprodukt wurden etwa 15% eines Gemisches erhalten, das völlig methyliert war und bei ungefähr derselben Temperatur im Hochvakuum destillierte wie Tetrahydro-palmatin und Norcoralydin. Aus der ätherischen Lösung der Basen, die durch ihre schwer löslichen Chlorhydrate abgeschieden worden waren, kristallisierte fast reines Norcoralydin. Der Rest dieser Basen wurde aus 1%iger Salzsäure kristallisieren gelassen, wobei das Norcoralydin als Chlorhydrat in der Hauptsache zur Abscheidung gelangte. Durch Stehenlassen der salzsauren Lösung im Eisschrank, ferner Erhöhung der Salzsäurekonzentration wurden weitere Salzausscheidungen erhalten, die fast reines Tetrahydro-palmatin-chlorhydrat vorstellten. Umlösen der freien Base führte zu völlig reinem Tetrahydro-palmatin. Norcoralydin und Tetrahydro-palmatin entstehen hierbei in fast gleichen Mengen.

Es liegt also als Ergebnis vor, daß Tetrahydro-papaverin mit Formaldehyd ausschließlich unter Bildung von Norcoralydin reagiert, daß aber bei der Umsetzung des an den Methoxylgruppen verseiften Tetrahydro-papaverins mit Formaldehyd und bei der nachherigen Methylierung neben Norcoralydin auch Tetrahydro-palmatin erhalten wird. Damit ist einerseits wahrscheinlich gemacht, daß die Synthese der berberinartigen Verbindungen in der Pflanze mit den völlig methoxylfreien oder nur partiell methylierten Ausgangsbasen vor sich geht, und andererseits ist hiedurch eine neue Synthese von Berberinen erreicht.

Experimentelles.

Kondensation des Tetrahydro-papaverins mit Methylal und Salzsäure.

Bei diesem Versuch wurde im wesentlichen nach Pictet und Tsan Quo Chou vorgegangen, nur wurde die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes genauer durchgeführt.

2.07 g Tetrahydro-papaverin wurden mit 10 cm³ Salzsäure ($d = 1.06$) am Rückflußkühler auf 100° erhitzt und im Laufe einer Stunde 4.2 g Methylal hinzutropfen gelassen. Hierauf wurde mit Wasser auf 50 cm³ verdünnt und mit einer Spur Norcoralydin-chlorhydrat geimpft. Die hierbei gebildete Fällung wurde nach einstündigem Stehen abgesaugt und mit 2%iger Salzsäure gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde aus 1%iger Salzsäure umgelöst und nach mehrstündigem Stehen von der Mutterlauge getrennt. Dieses Salz wog 0.90 g und schmolz im offenen Röhrchen

bei 220—221°, während Pictet für das Norcoralydinchlorhydrat den Schmelzpunkt mit 213° bestimmte. Jedenfalls ist der Schmelzpunkt dieses Stoffes von der Geschwindigkeit des Erhitzens sehr abhängig. Eine kleine Menge dieses Salzes wurde in wässriger Lösung mit Ammoniak versetzt, wobei eine amorphe Fällung eintrat, die beim Zufügen von wenig Äther und einigem Stehen völlig kristallisierte. Die getrocknete Base schmolz im Vakuumröhrchen bei 151·5—152·5° und war völlig rein. Beim Umlösen aus Äther trat keine Erhöhung des Schmelzpunktes ein. Daß in der erhaltenen Verbindung kein Tetrahydro-palmatin vorlag, erwies der Mischschmelzpunkt mit dieser Base, der bei 128—134° lag.

3·021 mg Substanz gaben 8·011 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{21}H_{25}O_4N$. Ber. CH_3O 34·94%.

Gef.: CH_3O 35·04%.

Diese Base ist demnach sicher das von Pictet zuerst erhaltene Norcoralydin.

Die vereinigten Mutterlaugen wurden alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der durch Abdampfen erhaltene Rückstand wurde in 50 cm³ 8%iger Salzsäure gelöst und nach dem Hinzugeben einer sehr geringen Menge von Norcoralydinchlorhydrat über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Die erzielte Fällung wurde abgesaugt und mit 2%iger Salzsäure gewaschen. Sie wog 0·112 g und wurde aus wenig 1%iger Salzsäure umkristallisiert. Die aus diesem Salz gewonnene freie Base schmolz bei 146—148° und war mit dem Norcoralydin identisch.

Die durch Ausschütteln der verbleibenden Mutterlaugen erhaltenen Basenrückstände wogen 1·21 g und wurden zur Abscheidung der Verbindungen vom Berberintypus mit Jod in alkoholischer Lösung in quaternäre Jodide überführt. Die Base wurde in 20 cm³ Äthylalkohol gelöst, eine Lösung von 2 g Jod in 20 cm³ Alkohol hinzugefügt und im Einschlußrohr 4 Stunden auf 100° erhitzt. Dann wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol durch Einengen vertrieben und durch vorsichtigen Zusatz von Natriumbisulfit das freie Jod abgebunden. Nun wurde die Lösung ammoniakalisch gemacht und mit viel Äther ausgeschüttelt. Ein Teil der quaternären Verbindung war in der wässrigen Lösung, während sich der andere ungelöst in der Flüssigkeit als Suspension befand. Diese Fraktion wurde durch Absaugen erhalten und dann die gelbe wässrige Lösung abgetrennt. Beide Partien wurden mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure erhitzt, bis die Lösung farblos wurde. Durch Versetzen mit überschüssiger Kalilauge und Ausschütteln mit Äther wurden die durch Reduktion der quaternären Verbindungen gebildeten tertiären Basen erhalten. Die aus beiden Fraktionen gewonnenen Basen wurden vereinigt, in 5 cm³ 3%iger Salzsäure gelöst und im Eisschrank über Nacht stehen gelassen. Die hierbei erzielte kristallinische Ausscheidung wog 0·075 g und gab eine bei 147—148° schmelzende Base, die nach dem Vermischen mit Norcoralydin keine Erniedrigung des

Schmelzpunktes zeigte. Also auch bei dieser Fraktion trat kein Tetrahydro-palmatin auf.

Die Gesamtausbeute an Norcoralydin-chlorhydrat war 1.087 g, das ist 46% der berechneten Menge.

Ringschluß des Tetrahydro-papaverins in verdünnter wässriger Lösung mit der doppelten der berechneten Menge Formaldehyds.

Durch diese Versuchsanordnung wollten wir den Verhältnissen im Pflanzenorganismus hinsichtlich der Konzentration der reagierenden Stoffe näher kommen, als es in dem Versuch Pietets zum Ausdruck gelangte, ferner hofften wir durch den geringen Überschuß von Formaldehyd Nebenreaktionen an der bereits gebildeten Base vom Typus des Tetrahydro-berberins vermeiden zu können.

2.4 g Tetrahydro-papaverin wurden in 10 cm³ Salzsäure (1 cm³ = 0.0424 g HCl) gelöst. Nach dem Verdünnen mit 100 cm³ Wasser wurden 17.4 cm³ wässriger Formaldehydlösung (1 cm³ = 0.0242 g Formaldehyd) hinzugegeben und durch 5 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Das alkalisch gemachte Reaktionsprodukt wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Auszug wurde in 20 cm³ 5%iger Salzsäure gelöst, wobei bald Ausscheidung von Kristallen eintrat, deren Menge beim eintägigen Stehen im Eisschrank noch zunahm. Hierauf wurde abgesaugt, mit 2%iger Salzsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Chlorhydrat wog 1.82 g und stellte bereits reines Norcoralydin-chlorhydrat vor. Ein Teil des Salzes wurde in Wasser gelöst und nach dem Versetzen mit Ammoniak mit wenig Äther stehen gelassen. Nach dem langsamen Verdampfen des Äthers war das amorphe Produkt kristallinisch geworden. Die erhaltene Base schmolz bei 150—151° und stellte daher fast reines Norcoralydin vor. Der Mischschmelzpunkt mit Tetrahydro-palmatin zeigte eine starke Depression.

Die aus der Mutterlauge durch Alkalisieren und Ausschütteln mit Chloroform gewonnene Base wurde bei 0.01 mm Hg und einer Luftbadtemperatur von 220—250° destilliert, wobei 0.39 g übergingen. Dieses Produkt wurde in ähnlicher Weise wie im vorangehenden Versuch mit Jod in alkoholischer Lösung dehydriert, aus den quaternären Salzen durch Reduktion tertiäre Basen erhalten, aus denen mittels Salzsäure 0.06 g Chlorhydrat abgeschieden werden konnten. Auch diese Verbindung erwies sich als Norcoralydinchlorhydrat.

Die Gesamtausbeute an diesem Salz ist 1.88 g, das ist 69% der berechneten Menge.

Einwirkung von Formaldehyd auf das Tetrahydro-papaverolin.

Zur Darstellung des Tetrahydro-papaverolins haben wir Tetrahydro-papaverin durch fünfstündiges Erhitzen mit der

10fachen Menge rauchender Salzsäure auf 150—155° im Einschlußrohr an den Methoxylgruppen verseift. Die erhaltene Ausscheidung wurde durch Lösen in heißem Wasser und Versetzen mit Salzsäure gereinigt, wobei das Chlorhydrat des Tetrahydropapaverolins als kristallinische Fällung gewonnen wurde. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen mit den Angaben von Frank Lee Pyman⁵ überein.

2.1 g Tetrahydro-papaverolin wurden in 100 cm³ siedenden Wassers gelöst und in ein Bombenrohr eingefüllt. Noch bevor Ausscheidung von Kristallen eingetreten war, wurden 13.15 cm³ einer wässrigen Formaldehydlösung, die 0.315 g Formaldehyd enthielt, hinzugefügt und dann das zugeschmolzene Rohr 5½ Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Eindampfen im Vakuum zur Trockene gebracht und der Rückstand durch Behandeln mit absolutem Methylalkohol und neuerliches Eindampfen völlig wasserfrei erhalten. Nun wurde in 200 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst, eine Lösung von 0.145 g Natrium in 1.8 cm³ Methylalkohol zur Abbindung der Salzsäure hinzugefügt und dann Diazomethan, das unter Verwendung von absolutem Äther aus 18 cm³ Nitrosomethylurethan bereitet worden war, eingetragen. Nach zwei Tagen wurde 1 cm³ Nitrosomethylurethan zur Zerstörung des eventuell vorhandenen Natriumäthylates hinzugegeben. Dann wurde Äther und Alkohol bei gewöhnlichem Druck abdestilliert und der Rückstand bei 10 mm Hg und 100° getrocknet. Nun wurde neuerlich in 200 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und mit Diazomethan aus 20 cm³ Nitrosomethylurethan versetzt. Nach zweitägigem Stehen wurde zur Trockene gebracht, der Rückstand in verdünnter Essigsäure gelöst und nach dem Versetzen mit Zinkstaub drei Stunden am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde heiß filtriert, mit verdünnter, heißer Essigsäure nachgewaschen, alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die hierbei auftretende Emulsion wurde durch Filtrieren über eine dicke Lage eines Breies von Filtrierpapier geklärt. Beim Vertreiben des Chloroforms blieben 0.74 g Rohbase zurück. Da die Lösung dieses Produktes in Salzsäure nicht kristallisierte, wurde ein Reinigungsvorgang eingeschaltet, der einen Teil der Begleitstoffe entfernte. Die salzsaure Lösung der Basen wurde mit Wasser verdünnt, mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge versetzt und mit reichlich Äther einmal ausgeschüttelt. Das beim Vertreiben des Äthers zurückbleibende Produkt wurde bei 0.03 mm Hg und 215—225° Luftbadtemperatur destilliert, wobei 0.31 g Base übergingen. Diese Verbindung wurde in 5 cm³ 6%iger Salzsäure gelöst und unter öfterem Kratzen im Eisschrank einige Tage gelassen. Hierbei schieden sich 0.21 g Chlorhydrat aus. Die aus einer kleinen Menge dieses Salzes hergestellte freie Base schmolz bei 125—135°, ein Zeichen, daß ein Gemisch von Verbindungen vorlag. Nun wurde die aus diesem Salz gewonnene freie Base mit Äther gelöst. Die durch Einengen er-

⁵ Soc. 95, 1610 (1909).

haltene Flüssigkeit schied nach einigem Stehen Kristalle aus, die nach Schmelzpunkt (146—147°) und Mischschmelzpunkt (146—148°) bereits ziemlich reines Norcoralydin vorstellten. Ausbeute 0.03 g. Nun wurde der Rest der Base in 5 cm³ 1%iger Salzsäure gelöst und eine Spur Chlorhydrat des Norcoralydins zugesät. Bald schieden sich bei Zimmertemperatur Kristalle aus, die nach 20 Minuten auf ein kleines Filter gebracht und durch Waschen mit 4 cm³ 1%iger Salzsäure gereinigt wurden (Fraktion a). Fraktion b wurde durch 2½ Stunden langes Stehen nach dem Impfen der Mutterlauge mit Norcoralydinchlorhydrat zur Abscheidung gebracht, während c durch zweistündiges Stehen im Eisschrank und Fraktion d durch mehrtägiges Stehen der Lösung im Eisschrank, deren Konzentration durch Zufügen von konzentrierter Salzsäure auf 7% erhöht wurde. Zur Verarbeitung der einzelnen Fraktionen wurde jede für sich in Wasser gelöst, mit wenig Ammoniak versetzt, mit Äther übergossen und an den Wänden gekratzt. Beim langsamen Verdampfen des Äthers wurden die anfangs amorphen Ausscheidungen durchaus kristallinisch. Die Untersuchung dieser freien Basen ergab:

Die Fraktion a wog 0.008 g, schmolz bei 148—149° und stellte nach dem Mischschmelzpunkt ziemlich reines Norcoralydin vor.

Die Fraktion b betrug 0.019 g Base, schmolz bei 147—149° und war gleichfalls mit Norcoralydin identisch.

Die Ausscheidung c war bereits in der Kristallform von den früheren Fraktionen verschieden. Sie schmolz bei 144—145° nach vorangehendem Sintern. Das Gemisch mit Norcoralydin gab eine etwa 15° betragende Schmelzpunktsdepression. Dagegen schmolz ein Gemenge der erhaltenen Base mit Tetrahydro-palmatin (Schmelzpunkt 148—149°) bei 145—147°, so daß wohl Identität mit dieser Base angenommen werden kann. Dieser Befund wurde durch die Untersuchung der nächsten Fraktion weiter erhärtet. Ausbeute 0.011 g.

Die aus der Fraktion IV erhaltene freie Base wog 0.07 g, schmolz bei 138—140° nach vorangehendem Sintern und kristallisierte aus wässrigem Methylalkohol in schönen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 147—148°. Das Gemisch mit Tetrahydropalmatin gab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes, dagegen wurde er durch Zusatz von Norcoralydin herabgesetzt. Da auch die Methoxylbestimmung den erwarteten Wert gibt, liegt zweifellos Tetrahydro-palmatin vor.

2.861 mg Substanz gaben 7.616 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

C₂₁H₂₅O₄N. Ber. CH₃O 34.94%.

Gef.: CH₃O 35.18%.

Die bei dieser Umsetzung erzielten Mengen an Norcoralydin und Tetrahydro-palmatin sind ungefähr gleich. Daß die erreichten Ausbeuten recht schlecht waren, hängt damit zusammen, daß die Methylierung des phenolischen Reaktionsproduktes mit Diazomethan ungünstig verläuft.

Über die elektrolytische Reduktion von zyklischen Säureimiden zu hydrierten zyklischen Basen

Von

Ernst Späth, w. M. d. Akad. d. Wiss., und Fritz Breusch

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Allgemeines.

Julius Tafel¹ hat in der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden ein ausgezeichnetes Verfahren zur Darstellung wichtiger Verbindungen geschaffen. So ermöglicht seine Methode, aus den leicht zugänglichen Imiden der Bernsteinsäure und ähnlich gebauten Stoffen Pyrrolidone zu gewinnen. Trotz vieler Mühe gelang es ihm aber nicht, die weitere Reduktion der als Zwischenprodukte gebildeten Pyrrolidone zu den Pyrrolidinen zu erreichen. Und doch hätte eine derartige Synthese mit Rücksicht auf die meist bequeme Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien, ferner im Hinblick auf die häufig schwierige Darstellungsweise der Pyrrolidine, die im Zusammenhang mit den Naturstoffen Interesse beanspruchen, eine besondere Bedeutung.

Vor einigen Jahren haben Späth und Prokopp² beim Abbau des Galegins eine Base erhalten, die nach den Angaben von Tanret mit 3-Methyl-pyrrolidin hätte identisch sein sollen. Zum Vergleich stellten diese Autoren 3-Methyl-pyrrolidin durch Reduktion von 3-Methyl-succinimid im Tafelschen Apparat her, wobei eine Ausbeute von 20% an der zyklischen Base erzielt wurde. Dieses Ergebnis zeigt also, daß entgegen der Annahme von Tafel die Reduktion von Succinimiden in gewissen Fällen bis zu den Pyrrolidinen eintreten kann.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche wurden unternommen, um festzustellen, ob die elektrolytische Reduktion von 3- oder 3,4-substituierten Bernsteinsäureimiden oder ähnlich gebauten Verbindungen zu den entsprechenden Pyrrolidinen oder anderen Ringbasen allgemein durchführbar ist und ob diese Reaktion präparative Bedeutung besitzt. Diese Versuche besaßen um so mehr Berechtigung, als die Erfahrung zeigt, daß einige Succinimide mit Natrium und Alkohol zu den Pyrrolidinen reduziert werden können. Die hiebei beobachteten zumeist sehr geringen Ausbeuten lassen sich in der Weise erklären, daß neben der Reduktion die Verseifung der Succinimide Platz greift und die als Zwischenprodukte auftretenden Pyrrolidone zu den Aminosäuren aufgespalten werden.

¹ B. 33, 2209 (1900).

² B. 57, 474 (1924).

Die von uns verwendete Apparatur glich der, welche Tafel für offene Reduktionen beschrieb. Die schlechten Erfahrungen, welche Tafel bei der Verwendung von nicht ganz reinem Blei gemacht hat, können wir bestätigen. Wir hatten keinen Erfolg, als wir gewöhnliches Blei zum Bau des Apparates benützten, auch dann nicht, als dieses Material einer Präparierung nach Tafel unterzogen worden war. Schließlich ließen wir von der Firma Bartsch, Quilitz & Co., Berlin, aus chemisch reinem Blei becherförmige Elektroden gießen, die sich bei Einhaltung der von Tafel angegebenen Reinigungsvorschriften gut bewährt haben. Die Arbeitsweise wird im experimentellen Teil genauer beschrieben.

Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die verwendeten Ausgangsmaterialien und über die erzielten Ausbeuten der entsprechenden Basen.

3-Methylsuccinimid	gab 32 %	3-Methyl-pyrrolidin,
3-Phenyl-succinimid	„ 40·3 %	3-Phenyl-pyrrolidin,
3, 4-Diphenyl-succinimid	„ 1·2 %	3, 4-Diphenyl-pyrrolidin,
Phthalimid	„ 32 %	Dihydro-isoindol,
Homophthalimid	„ 15 %	Tetrahydro-isochinolin,
Isatin	„ 4 %	Dihydro-indol,
Naphthalsäure-imid	„ 15 %	Hydro-benz-iso-chinolin.

Chinolinsäure-imid, Diphensäure-imid und Malonsäure-diamid konnten nicht zu den Aminen reduziert werden.

Die Versuche zeigen, daß die bearbeiteten 3-substituierten Succinimide z. T. recht gute Ausbeuten an Pyrrolidinen geben. Dagegen lieferte das 3,4-Diphenyl-succinimid nur eine sehr geringe Menge der zyklischen Base und beim Chinolinsäure-imid wurde überhaupt kein zyklisches Amin erhalten. Im allgemeinen kann man beobachten, daß in den Fällen, in welchen 5- oder 6-gliedrige Ringe entstehen sollen, einigermaßen gute Ausbeuten erzielt werden. Der bei der Reduktion des Diphensäureimids zu erwartende stickstoffhaltige Siebenerring wurde nicht gebildet. Daß auch Malonsäurediamid bei der elektrolytischen Reduktion kein Trimethyldiamin lieferte, steht in Übereinstimmung mit einer Untersuchung von Kindler³, nach welcher nicht substituierte Säureamide bei der elektrolytischen Reduktion keine oder nur geringe Ausbeuten an Basen geben. Der Reaktionsverlauf der Reduktion zyklischer Säureimide zu zyklischen Basen wird naturgemäß sehr von der Geschwindigkeit abhängig sein, mit der die untersuchten Säureimide in der 50%igen Schwefelsäure Aufspaltung zu den Amidsäuren erfahren. Ist die Aufspaltung der bearbeiteten Imide ein rasch verlaufender Vorgang, so wird keine wesentliche Ausbeute an Ringbasen erzielt werden können, es wäre denn, daß auch der Reduktionsvorgang mit besonderer Geschwindigkeit vor sich geht. Das Verhältnis der Strommenge, die zur Reduktion nutzbar gemacht worden ist, zur aufgewendeten

³ A. 431, 211 (1924).

Strommenge, d. i. die Stromausbeute, ist bei den beschriebenen Reduktionen ungünstig.

Immerhin zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, daß die elektrolytische Reduktion von zyklischen Säureimiden in einigen Fällen mit leidlichen Ausbeuten zu den entsprechenden zyklischen Basen führt. Falls eine Tafelsche Apparatur zur Verfügung steht oder leicht beschafft werden kann, wird es sich bei der Darstellung von Pyrrolidinen und ähnlichen Basen empfehlen, vor der Durchführung anderer vielleicht umständlicher Methoden beim Vorliegen leicht zugänglicher Säureimide die elektrolytische Reduktion derselben zu versuchen.

Beschreibung der Versuche.

Apparatur und Arbeitsweise.

Die zur Reduktion verwendete Apparatur war ähnlich wie das von Tafel beschriebene offene System und besaß die folgenden Dimensionen: Innerer Durchmesser der Kathode 100 mm, Höhe der Kathode 160 mm, äußerer Durchmesser der Anode 40 mm, Höhe der Anode 160 mm, Wandstärke der Elektroden 4 mm, äußerer Durchmesser des Diaphragmas 75 mm, Höhe des Diaphragmas 200 mm. In einem becherförmigen Gefäß aus Zinkblech mit Überlaufrinne und 4 Rohranschlüssen für Kühlwasser stand isoliert auf einem Porzellanexsikkatoreinsatz die becherförmige Kathode. In dieser befand sich, wieder durch einen Einsatz isoliert, das Tondiaphragma. Im Diaphragma war am Boden eine kreisförmig geschnittene Glasplatte, auf der die innen mit Wasser gekühlte Anode saß. Die Bleigefäße waren aus chemisch reinem Blei gebaut. Vor der Verwendung wurde die Apparatur nach Tafel präpariert. Alle bei der Reduktion verwendeten Gummiteile mußten vor jeder Reduktion mit reiner Vaseline dick überstrichen werden, da sonst das entstandene Ozon das Gummi leicht zerstört. Als Stromquelle stand eine Akkumulatorenbatterie zur Verfügung, die eine Spannung von 110 Volt aufwies.

Im allgemeinen wurde in der folgenden Weise reduziert: 10 g des Säureimids wurden in 300 cm³ 50-gewichtsprozentiger Schwefelsäure suspendiert und 4 Stunden bei 18–20° und dann 2 Stunden bei langsam bis 60° steigender Temperatur mit 45 Ampère reduziert. Die Stromdichte für 1 cm² Kathodenfläche betrug 0.1–0.2 Ampère. Als Anodenflüssigkeit wurden 200 cm³ derselben Schwefelsäure verwendet. Beim Einschalten des Stromes bietet die Apparatur wegen des schlecht leitenden Diaphragmas einen erheblichen Widerstand, so daß eine Spannung von 40–50 Volt abgelesen werden kann. Nach wenigen Minuten sinkt die Spannung und bleibt etwa 3 Stunden bei 45 Ampère auf 6–8 Volt konstant. Wegen der später an der Anode eintretenden Konzentrationsänderung und des dadurch bedingten höheren Widerstandes steigt die Spannung im Lauf der Zeit wieder an. Man kann sie konstant

halten, wenn man jede folgende Stunde etwa 30 cm^3 destilliertes Wasser zur Anodenflüssigkeit gibt. Bei sehr langer Dauer der Elektrolyse verarmt der Kathodenraum an Schwefelsäure, so daß man zur Konstanthaltung der Spannung nach etwa 7 Stunden 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure zur Kathodenflüssigkeit gibt. Wenn eine schwerlösliche Substanz auf der Kathodenflüssigkeit schwimmt, schäumt dieselbe infolge Wasserstoffentwicklung oft über. Man kann dieser Schwierigkeit dadurch begegnen, daß man den Strom abstellt und ganz langsam, etwa im Lauf einer Stunde, wieder auf 45 Ampère steigen läßt oder indem man vorsichtig von Zeit zu Zeit etwas Alkohol aufgießt. Rühren vergrößert das Übel.

Die Aufarbeitung geschah zumeist so, daß die vereinigten Kathoden- und Anodenflüssigkeiten unter Vermeidung zu großer Erwärmung mit technischer Natronlauge alkalisch gemacht und so lange mit Wasserdampf destilliert wurden, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte. Nun wurde das Destillat mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht, mit einem geringen Überschuß von Salzsäure versetzt und dann entweder am Wasserbad oder, falls Hydrolyse des Chlorhydrates und Verlust an Base zu befürchten war, im Vakuum auf ein kleines Volumen eingengt. Nach dem Versetzen mit sehr konzentrierter Lauge wurde im Extraktionsapparat mit Äther völlig ausgezogen. Die erhaltenen Amine wurden zumeist einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Reduktion von 3-Methyl-succinimid zu 3-Methyl-pyrrolidin.

Diesen Reduktionsvorgang haben bereits Späth und Prokopp vorgenommen, doch konnten wir die Ausbeute auf 32% erhöhen.

5 g 3-Methyl-succinimid wurden in 300 cm^3 50-gewichtsprozentiger Schwefelsäure, die als Kathodenflüssigkeit eingegossen war, suspendiert und insgesamt 6 Stunden bei 45 Ampère reduziert. Die Aufarbeitung gab 1.2 g 3-Methyl-pyrrolidin.

Das Chlorhydrat erwies sich in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur als stark hygroskopisch.

Das Pikrat, das durch Vermischen einer Lösung von 0.1 g Base in wenig Alkohol mit der äquivalenten Menge Pikrinsäure erhalten wurde, schmolz nach einmaligem Umlösen aus Alkohol bei 106° , was mit den Angaben von Oldach⁴ in Übereinstimmung steht.

Reduktion von 3-Phenyl-succinimid zu 3-Phenyl-pyrrolidin.

Die hiezu verwendete Phenylbernsteinsäure wurde nach Alexander⁵ aus Phenylbromessigester und Natriummalon-

⁴ B. 20, 1657 (1887).

⁵ A. 258, 70 (1890).

ester gewonnen und dann durch Destillation des Ammoniumsalzes in das Imid übergeführt.

8 g 3-Phenyl-succinimid wurden analog wie im vorangehenden Versuch der elektrolytischen Reduktion unterzogen. Die Rohbase gab bei der Destillation bei 120–122° und 12 mm 2.9 g einer Flüssigkeit, die 3-Phenyl-pyrrolidin vorstellte. Es ist ein wasserklares Öl, das an der Luft langsam CO₂ anzieht, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich ist.

0.0552 g Substanz gaben 0.1640 g CO₂ und 0.0432 g H₂O.

C₁₀H₁₃N. Ber. C 81.57, H 8.91%.

Gef.: C 81.03, H 8.76%.

Das durch Eindampfen der Base mit Salzsäure im Vakuum erhaltene Chlorhydrat ist hygroskopisch und alkohollöslich.

Zur Darstellung des Pikrates wurden 0.15 g der Base in 1 cm³ Alkohol mit der berechneten Menge Pikrinsäure, die in wenig Alkohol gelöst war, vermischt. Die erhaltenen Kristalle schmolzen nach dem Umkristallisieren konstant bei 166°.

Reduktion von 3, 4-Diphenyl-bernsteinsäureimid zu 3, 4-Diphenyl-pyrrolidin.

Die Diphenylbernsteinsäure wurde nach einer Vorschrift des Prof. Brand (Gießen), die dem einen von uns (Breusch) zugänglich war, durch Kondensation von Benzylcyanid mit Benzaldehyd, Anlagerung von Blausäure an die Doppelbindung des Kondensationsproduktes und Verseifung des Nitrils dargestellt. Das Imid dieser Säure erhielten wir, indem wir in einem Jenaer Kölbchen das Ammoniumsalz bei 200° schmolzen und dann bei derselben Temperatur durch 10 Minuten einen Strom von trockenem Ammoniak durchleiteten. Nun wurde langsam abkühlen gelassen und weiter Ammoniak eingeleitet, bis die Masse erstarrte. Das aus etwa der vierfachen Menge Eisessig umkristallisierte Reaktionsprodukt schmolz bei 198°.

0.2101 g Substanz gaben 10.6 cm³ N (23°, 745 mm).

C₁₆H₁₃O₂N. Ber. N 5.58%.

Gef.: N 5.70%.

Zur Reduktion wurden 12 g 3, 4-Diphenylbernsteinsäureimid in 300 cm³ 50-gewichtsprozentiger Schwefelsäure suspendiert. Zur Erhöhung der geringen Löslichkeit des Imids wurden 100 cm³ Alkohol zur Kathodenflüssigkeit zugesetzt. Dann wurde 3 Stunden bei 20° und 3 Stunden bei 40–70° mit 45 Ampère reduziert. Die Aufarbeitung geschah ähnlich wie früher. Nur mußten bei der Wasserdampfdestillation größere Mengen Wassers übergetrieben werden, da die Verbindung nur geringe Flüchtigkeit zeigte. Bei einer Luftbadtemperatur von 195–200° und 14 mm Hg gingen 0.15 g einer Base über, die ölige Beschaffenheit besaß. Nach der vorgenommenen Synthese und der durchgeführten Analyse stellt die Verbindung wahrscheinlich 3, 4-Diphenyl-pyrrolidin dar.

0·0411 g Substanz gaben 0·1289 g CO₂ und 0·0283 g H₂O.

C₁₆H₁₇N. Ber. C 86·05, H 7·68.

Gef.: C 85·55, H 7·71.

Reduktion von Phthalimid zu Dihydro-isoindol.

Bei der Reduktion von 25 g käuflichem Phthalimid wurden 7·5 g Rohbase erhalten, von der 6·5 g bei 10 mm und 88—91° übergingen. Die nach der Destillation vollkommen farblose Verbindung erwies sich in allen ihren Eigenschaften als identisch mit Dihydroisoindol. An der Luft zieht sie rasch Kohlendioxyd an und bräunt sich auch im verschlossenen Gefäß bereits nach einigen Tagen.

Die Acetylverbindung der Base wurde durch längeres Stehenlassen eines Gemisches von 0·3 g des Reduktionsproduktes und 0·8 g Essigsäureanhydrid, Vertreiben des Essigsäureanhydrids im Vakuum und Umlösen des Rückstandes aus viel Petroläther erhalten. Die Verbindung schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum bei 76°, während Tiffeneau⁶ für das Acetyldihydroisoindol den Schmelzpunkt 77° findet.

0·1623 g Substanz gaben 0·4450 g CO₂ und 0·0980 g H₂O.

C₁₀H₁₁ON. Ber. C 74·49, H 6·88.

Gef.: C 74·78, H 6·75.

Das Chlorhydrat wurde durch Eindampfen der Base mit Salzsäure im Vakuum erhalten und schmolz bei 256°. Gabriel und Neumann⁷ bestimmten den Schmelzpunkt des Dihydroisoindol-chlorhydrats zu 255—256°.

Läßt man die Base einige Zeit an der Luft stehen, so entsteht binnen kurzem das kristallisierte Carbonat, das bei 110° übereinstimmend mit den Angaben von Düring⁸ schmilzt.

Reduktion des Homo-phthalimids zu Tetrahydroisochinolin.

8 g Homo-phthalimid wurden ähnlich wie bei den vorangehenden Versuchen reduziert. Die Rohbase wurde im Vakuum destilliert, wobei bei 14 mm und einer Luftbadtemperatur von 105° 0·96 g eines farblosen Öles übergingen. Diese Verbindung war identisch mit Tetrahydroisochinolin.

Das Pikrat schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol entsprechend den Angaben der Literatur bei 202°.

Das Chlorhydrat schmolz bei 194—195°, was mit den Angaben von Gabriel und Colman⁹ übereinstimmt.

0·1023 g Substanz gaben 0·2379 g CO₂ und 0·0621 g H₂O.

C₉H₁₁NCl. Ber. C 63·69, H 7·13.

Gef.: C 63·42, H 6·79.

⁶ Bull. Soc. Chim., (4) 9, 824 (1911).

⁷ B. 26, 527 (1893).

⁸ B. 28, 607 (1895).

⁹ B. 33, 988 (1900).

Reduktion des Isatins zu Dihydroindol.

15 g käufliches Isatin wurden in der eingangs beschriebenen Weise reduziert. Als die Rohbase bei einer Luftbadtemperatur von 103° und 14 mm Hg destilliert wurde, gingen 0.48 g Dihydroindol über.

Das Chlorhydrat wurde durch Eindampfen der Base mit Salzsäure im Vakuum erhalten. Es bräunte sich bei etwa 180° und schmolz bei 262°. Die Analyse stimmte auf Dihydro-indol-chlorhydrat.

0.1624 g Substanz gaben 0.3650 g CO₂ und 0.0885 g H₂O.

C₈H₁₀NCl. Ber. C 61.71, H 6.44.

Gef.: C 61.30, H 6.10.

Das Pikrat der von uns erhaltenen Base schmolz bei 175°, während Carrasco¹⁰ für das Dihydro-indol-pikrat den Schmelzpunkt 174° bestimmte.

Reduktion des Naphthalsäure-imids zu Hydrobenzisoquinolin.

Die verwendete Naphthalsäure wurde durch Oxydation von Acenaphthen gewonnen.

Das Reduktionsprodukt, das aus 9 g Naphthalimid gewonnen worden war, wurde bei 14 mm Hg und einer Luftbadtemperatur von 140–160° übergetrieben, wobei 1.2 g einer bei 70° schmelzenden Base erhalten wurden. Die Kristalle sind in Äther und Alkohol leicht, in Wasser und Petroläther schwerer löslich.

0.0660 g Substanz gaben 0.2054 g CO₂ und 0.0406 g H₂O

4.405 mg „ „ 13.605 mg CO₂ „ 2.940 mg H₂O

4.925 mg „ „ 15.100 mg CO₂ „ 3.430 mg H₂O.

C₁₂H₁₁N. Ber. C 85.16, H 6.56. — C₁₂H₁₃N. Ber. C 84.16, H 7.66.

Gef.: C 84.88, 84.23, 83.62; H 6.88, 7.47, 7.79.

Das aus Alkohol kristallisierende Pikrat besteht aus gelben Nadeln, die sich bei 195° bräunen und bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

Reduktionsversuche mit Chinolinsäureimid, Diphenensäureimid und Malonsäure-diamid.

Bei der Reduktion von 8.5 g Chinolinsäureimid und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden nur geringe Mengen eines dunklen Harzes gewonnen, das sich nicht weiter verarbeiten ließ.

5.5 g Diphenensäureimid wurden durch 6 Stunden mit 45 Am-père reduziert. Beim Eindampfen der mit Wasserdampf übergehenden Basen mit Salzsäure wurde nur Chlorammon erhalten.

¹⁰ Gazz. 38, II, 301 (1908).

19 g Malonsäure-diamid wurden der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Beim Eindampfen des in Salzsäure aufgefangenen Wasserdampfdestillates wurde die berechnete Menge Chlorammon erhalten.

Bemerkungen zur Darstellung des α -Pyrrolidons.

Um zu prüfen, ob die verwendete Apparatur während der ganzen Dauer der Versuche den von Tafel beobachteten günstigen Bedingungen genügt hatte, wurden zuletzt 20 g Succinimid reduziert. Bei der Aufarbeitung zeigte sich, daß entgegen der Auffassung von Tafel in der neutralisierten Lösung nicht α -Pyrrolidon, sondern wahrscheinlich γ -Aminobuttersäure vorlag. Der Lösung ließ sich nämlich auch durch tagelanges Extrahieren mit Äther kein Pyrrolidon entziehen, obwohl diese Verbindung in Äther löslich ist. Entfernt man aber durch Barytlauge die in der Lösung befindliche Schwefelsäure, engt dann die Lösung ein und destilliert den Rückstand im Vakuum, so erhält man die Menge von α -Pyrrolidon, die Tafel angibt, ein Zeichen, daß die Apparatur auch am Ende der Versuche noch in Ordnung war.

Über die Reduktion der sekundären Hydroxylgruppe in der Ricinolsäure

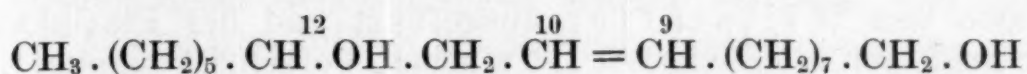
Von

Fritz Sigmund und Fritz Haas

Aus dem Analytischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Bei einem Versuche, Ricinolsäureäthylester mit Natrium und Amylalkohol nach Bouveault und Blanc zu reduzieren, wurde statt des erwarteten ungesättigten Glykoles



im wesentlichen Oleinalkohol erhalten¹. Zur Identifizierung wurde er in sein Acetat übergeführt und weiters dieses sowie der Oleinalkohol selbst mit Platinmohr nach Willstätter reduziert, wobei Stearylalkohol und sein Acetat im reinsten Zustande erhalten wurden.

Dieses Ergebnis der Reduktion war insoferne beachtenswert, als nach den bisherigen Erfahrungen unter den gewählten Bedingungen eine Reduktion der sekundären Hydroxylgruppe nur eintritt, wenn sie sich unmittelbar neben einer Doppelbindung befindet. Im Falle der Ricinolsäure, deren Hydroxylgruppe am 12. Kohlenstoffatom nach übereinstimmenden Konstitutionsbestimmungen² von der Doppelbindung (C₉–10) durch eine CH₂-Gruppe getrennt ist, war also weder eine Reduktion der Hydroxylgruppe noch eine Wasserstoffanlagerung an die Doppelbindung zu erwarten³.

Es war daher von Interesse, das Verhalten der Ricinolsäure und ihrer Derivate auch bei der katalytischen Reduktion mit Platinmohr zu studieren, wobei nach Möglichkeit festgestellt werden sollte, in welcher Reihenfolge die Reduktion der Hydroxylgruppe, bzw. die Absättigung der Doppelbindung eintritt.

Über die katalytische Reduktion der Ricinolsäure und ihres Methylesters liegen schon einige Angaben vor. So berichten Grün und Woldenberg⁴, daß 12-Oxystearinsäure durch

¹ Bei der Analyse des sorgfältig destillierten Oleinalkohols wurden stets etwas zu niedere C-Werte und zu hohe Werte für das Molekulargewicht erhalten. Nach einer Oxydation des Alkohols mit alkalischer KMnO₄-Lösung wurde weiters ein geringer Anteil Heptylsäure durch die Analyse des Silbersalzes nachgewiesen. Dies mag dafür sprechen, daß dem Oleinalkohol geringe Mengen des erwarteten Glykols beigemischt waren, die durch Destillation nicht abzutrennen sind.

² Goldsobel, Ber. 27, 3121; Kasansky, J. pr. Ch. 62, 367; Jegorow, J. pr. Ch. 194, 539 (1912); Noorduyn, Rec. 38, 323 (1919); Thoms u. Deckert, Ber. der deutsch. pharm. Ges. 31, 20–26 (1921).

³ Eine solche tritt bei Anwendung von Na u. Alkohol im allgemeinen nur ein, wenn sich die Doppelbindung in α-β-Stellung zur Carboxylgruppe befindet.

⁴ Am. Soc. 31, 504 (1909).

direkte Reduktion von Ricinolsäure nicht darstellbar ist, es gelang ihnen indessen, den Methylester der Ricinolsäure mit einem nach Fokin dargestellten Platinkatalysator in ätherischer Lösung so zu reduzieren, daß der Methylester der 12-Oxystearinsäure und aus diesem die Säure selbst erhalten wurden. Grün und Czerny⁵ geben an, daß man zur Darstellung der 12-Oxystearinsäure oder ihrer Ester Ricinolsäure möglichst schonend und vorsichtshalber unvollständig mit Nickelkatalysator hydriert, da man auf diese Weise die Bildung von Stearinsäure vermeidet. Aus diesen Beobachtungen ist schon zu ersehen, daß auch bei der katalytischen Reduktion zumindest ein teilweiser Angriff auf die sekundäre Hydroxylgruppe erfolgt, was überdies schon durch den ersten unserer Versuche bestätigt wurde.

Die Reduktionen wurden nach der einfachen und bewährten Methode von Willstätter ausgeführt und der Platinkatalysator nach der modifizierten Löwschen Vorschrift bereitet⁶.

Bei der erschöpfenden Reduktion der Ricinolsäure in Eisessiglösung mit 10% Platin vom Gewicht der angewandten Säure wurde Stearinsäure erhalten und durch die Säurezahl identifiziert. Bei einem weiteren Versuch unter gleichen Bedingungen wurde die Wasserstoffzufuhr nach Aufnahme des für 2 Atome Wasserstoff berechneten Volumens unterbrochen. Die Reduktion lieferte ein Gemisch von Stearinsäure und unveränderter Ricinolsäure; 12-Oxystearinsäure konnte nicht aufgefunden werden. Dies zeigt, daß bei der Einwirkung des Wasserstoffes die Doppelbindung der sekundären Hydroxylgruppe gegenüber nicht bevorzugt wird und die Reduktion an jenem Molekül vollständig wird, an dem sie begonnen hat. Diese Erscheinung erinnert an die Beobachtung Willstätters gelegentlich der Hydrierung von Naphthalin⁷ und Benzoessäure⁸ nach demselben Verfahren, wobei gleichfalls teilweise hydrierte Derivate nicht erhalten wurden.

Die weiteren Hydrierungsversuche mit Ricinolsäuremethylester wurden zunächst mit gleichfalls zirka 10% Platin, jedoch in methylalkoholischer und ätherischer Lösung ausgeführt, um Eisessig als Lösungsmittel zu vermeiden, da dieser nach den Beobachtungen Willstätters und Skitas die Wasserstoffanlagerung am meisten begünstigt⁹. Auch unter diesen schonenden Bedingungen konnte indessen nur Stearinsäuremethylester als Endprodukt einer vollständigen Hydrierung erhalten werden. Bei einem Versuch in ätherischer Lösung mit nur 3% Katalysator wurde eine merkbare Wasserstoffabsorption überhaupt nicht beobachtet.

Da somit die sekundäre Hydroxylgruppe, wenn auch nicht unmittelbar der Doppelbindung benachbart, im gleichen Maße wie

⁵ Ber. 59, I, 57.

⁶ Ber. 45, 1472.

⁷ Ber. 46, 534.

⁸ Ber. 41, 1479.

⁹ Ber. 54, 137; Ber. 48, 1686.

diese der Reduktion zugänglich scheint, gleichgültig ob von der freien Säure oder ihrem Ester ausgegangen wird, schien der Schutz der OH-Gruppe nun durch Acetylierung möglich. Nach erfolgter Acetylierung des Ricinolsäuremethylesters — über deren Verlauf weiter unten einige Beobachtungen mitgeteilt werden — wurde bei der Hydrierung nur mehr die für die Absättigung der Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff verbraucht. Aus dem erhaltenen Produkt konnte nach Verseifen und Ansäuren 12-Oxystearinsäure vom Schmelzpunkt 78.5° erhalten werden¹⁰. Bei einer unter den günstigsten Bedingungen — in Eisessig mit 20% Platinmohr — versuchten weiteren Reduktion der Oxystearinsäure wurde nun, auch bei stundenlanger Versuchsdauer, keine Wasserstoffabsorption beobachtet, sondern unveränderte 12-Oxystearinsäure zurückerhalten.

Durch diese Beobachtungen scheint erwiesen, daß die Reduktion der ungeschützten sekundären Hydroxylgruppe — zumindest unter den von uns gewählten Bedingungen — dem Einfluß der, wenn auch nicht unmittelbar benachbarten Doppelbindung zuzuschreiben ist und weiterhin, daß sie zeitlich früher eingetreten sein muß, als die Absättigung der doppelten Kohlenstoffbindung, da sich die sekundäre OH-Gruppe in einer gesättigten Kette gegen die Reduktion beständig erwies.

Es sei noch erwähnt, daß es in wiederholten Versuchen nicht gelang, aus der käuflichen Ricinolsäure (Kahlbaum) — auch nicht nach vorhergegangener Destillation — ihren Methylester und dessen Acetylprodukt rein herzustellen. Eine Untersuchung dieser Ricinolsäure nach den Angaben H. Meyers¹¹ ergab einen Gehalt von nur 85% Säure mit freier Carboxylgruppe, während der Rest durch esterartige Verkettung zu Ricinylricinolsäuren oder Polyricinolsäuren verbunden sein dürfte, auf die schon von Juillard¹² und H. Meyer¹³ hingewiesen wurde. Durch mindestens einstündiges Erhitzen mit einem geringen Überschuß alkoholischen Alkalis gelingt es leicht, diese Produkte aufzuspalten und sodann über ihr Natrium- oder Bariumsalz eine Ricinolsäure zu gewinnen¹⁴, deren Gehalt an freier Carboxylgruppe zu 99.7% gefunden wurde. Der aus so behandelter Ricinolsäure hergestellte Methylester¹⁵ war nach der ersten Destillation analysenrein.

Weder die Einwirkung von Acetylchlorid auf diesen Ester nach der von Walden empfohlenen Arbeitsweise¹⁶ noch auch eine der anderen üblichen Acetylierungsmethoden führten indessen zu dem von Walden nur durch Angabe des Siedepunktes be-

¹⁰ Grün u. Woldenberg l. c.

¹¹ Archiv f. Pharm. 235, 186.

¹² Bull. XIII, 238, 240.

¹³ l. c.

¹⁴ Einer Privatmitteilung des Herrn Professor Walden verdanken wir die Bestätigung unserer Beobachtung und die Angabe, daß auch er zur Durchführung seiner Versuche die Ricinolsäure über das Kaliumsalz reinigte, um zu ihrem Ester zu gelangen.

¹⁵ Grün u. Woldenberg, Am. Soc. 31, 499.

¹⁶ Ber. 36, 782.

stimmten Acetylprodukt. Wir erhielten optimal durch etwa 4 stündige Einwirkung von Acetylchlorid in Chloroformlösung ein Produkt, das zu beinahe 85% aus dem Acetylderivat bestand, durch wiederholte Einwirkung von Acetylchlorid nicht mehr weiter acetyliert werden konnte, anderseits aber innerhalb so enger Grenzen destillierte, daß auch auf diesem Wege eine weitere Reinigung von unverändertem Ester nicht mehr möglich war. Nach unseren Erfahrungen muß angenommen werden, daß das von Walden erhaltene Endprodukt nur durch wiederholte Fraktionierung einer großen Menge Rohproduktes in geringer Ausbeute gewonnen werden konnte¹⁷.

Bei der Hydrierung dieses Produktes wurde, wie oben erwähnt, nur die seiner Zusammensetzung entsprechende Menge Wasserstoff absorbiert und im folgenden 12-Oxystearinsäure erhalten, was gleichfalls für seine Zusammensetzung spricht.

Experimenteller Teil.

Reinigung der Ricinolsäure.

Nach wiederholten vergeblichen Versuchen, aus der käuflichen und frisch destillierten Ricinolsäure (Kahlbaum) ihre Ester rein darzustellen, wurde diese Ricinolsäure nach den Angaben Meyers¹⁸ auf ihren Gehalt an freier Carboxylgruppe wie folgt geprüft und sodann gereinigt:

Säurezahl der käuflichen Ricinolsäure (Kahlbaum)¹⁹.

Die Einwage wurde jedesmal in 15 cm³ Alkohol gelöst und in der Kälte (Phenolphthalein) mit normaler Natronlauge titriert.

Einwage I. 2.2989 g Substanz verbrauchen 6.55 cm³ n. NaOH, entspricht 367.5 mg KOH

gefunden 159.9, entspricht 84.98 % freier Karboxylgruppe.

Einwage II. 2.8757 g Substanz verbrauchen 8.30 cm³ n. NaOH, entspricht 465.7 mg KOH

gefunden 161.9, entspricht 86.09 % freier Karboxylgruppe.

Einwage III. 1.8744 g Substanz verbrauchen 5.38 cm³ n. NaOH, entspricht 301.0 mg KOH

gefunden 161.0, entspricht 85.61 % freier Karboxylgruppe.

Ber. für C₁₈H₃₄O₃: 188.1.

Zur Bestimmung der für die Verseifung der ester- und laktonartigen Produkte notwendigen Zeit wurden mit dem obenstehenden drei Einwagen nach beendeter Titration einige Versuche ausgeführt.

Es ergab sich, daß weder durch 20 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade, noch durch 24-, bzw. weitere 48-

¹⁷ Zu dieser Frage hat uns Herr Professor P. Walden eine Privatmitteilung liebenswürdig zugesagt.

¹⁸ H. Meyer l. c.

¹⁹ Die verhältnismäßig großen Differenzen zwischen den gefundenen Werten sind durch die bei ungleich langer Dauer der Titration auch schon in der Kälte eintretende Verseifung der ester- und laktonartigen Produkte zu erklären.

stündige Einwirkung bei Zimmertemperatur eine vollständige Aufspaltung erreicht werden kann. So waren nach dieser Behandlung mit den ersten zwei Einwagen nur 89·5%, bzw. 88·7% und 91·0% freier Carboxylgruppe nachzuweisen. Erst mindestens einstündiges Erwärmen am siedenden Wasserbad führte nahezu vollständige Aufspaltung herbei.

Einwage III. Mit weiteren 4·62 cm^3 n. NaOH (insgesamt 10 cm^3) versetzt eine Stunde lang am Wasserbad gekocht und nach dem Abkühlen mit n. HCl zurücktitriert.

Verbrauch an n. HCl 3·9 cm^3 .

Gesamtverbrauch an n. NaOH 6·1 cm^3 , entspricht 342·3 mg KOH.

Gefunden 182·6, entspricht 97·07% freier Karboxylgruppe.

Zur Reinigung der für die folgenden Versuche verwendeten Ricinolsäure wurde daher die käufliche Säure zunächst mit einem zirka 50%igen Überschuß alkoholischer Natronlauge eine Stunde lang am kochenden Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser in das Ba-Salz²⁰ übergeführt und schließlich aus diesem mit 2 n. HCl freigesetzt, in ätherischer Lösung getrocknet und im Vakuum destilliert. Eine ebenso reine Säure konnte gewonnen werden, wenn nach dem Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge sofort HCl zugesetzt und sonst wie oben verfahren wurde.

Säurezahl des erhaltenen Produktes.

3·1709 g Ricinolsäure, in 15 cm^3 Alkohol gelöst, verbrauchen in der Kälte (Phenolphthalein) 10·60 cm^3 n. NaOH, entspricht 495·8 mg KOH.

Gef.: 187·6, entspricht 99·7% freier Karboxylgruppe.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$: 188·1.

Reduktion des Ricinolsäureäthylesters nach Bouveault-Blanc.

Der Ricinolsäureäthylester wurde nach der von Walden²¹ gegebenen Vorschrift durch Sättigung eines eisgekühlten Gemisches von Ricinolsäure und der gleichen Gewichtsmenge absoluten Äthylalkohols mit trockenem HCl-Gas dargestellt.

Zur Reduktion nach Bouveault-Blanc wurden 134 g Ricinolsäureäthylester in 1200 g absolutem Amylalkohol (K. P. 128—131°) gelöst und 57 g metallisches Natrium in Stücken in die unter Rückflußkühlung kochende Lösung eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen auf etwa 100° wurde mit der gleichen Menge siedenden Wassers versetzt, die ölige Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Amylalkohols verblieb ein öliger Rückstand, von dem im Vakuum von 10 mm 65 g unzersetzt zwischen 206°—207° übergingen. Diese Substanz, dreimal auf die gleiche Art hergestellt, zeigte stets den gleichen Siedepunkt.

²⁰ Saalmüller, A. 64, 108.

²¹ Ber. 36, 782.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1127 g	Substanz	gaben	0·3318 g	CO ₂ ,	entspricht	80·29 %	C
0·1127 g	"	"	0·1283 g	H ₂ O,	"	12·74 %	H
0·1295 g	"	"	0·3789 g	CO ₂ ,	"	79·80 %	C
0·1295 g	"	"	0·1475 g	H ₂ O,	"	12·75 %	H.

Ber. für Oleinalkohol (C₁₈H₃₆O): 80·51 % C, 13·52 % H.

Ber. für Glykol C₁₈H₃₆O₂: 75·98 % C, 12·77 % H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann.

I. 0·1061 g Substanz, in 21·8731 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunkt-
erniedrigung von 0·09°. Gefunden M. = 274·9.

II. 0·4798 g Substanz, in 21·8731 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunkt-
erniedrigung von 0·39°. Gefunden M. = 286·8.

Ber. für C₁₈H₃₆O: M = 268·3.

Jodzahl nach Wijs.

0·3921 g	Substanz	addieren	0·3671 g	J,	gefunden	93·6
0·3806 g	"	"	0·3641 g	J,	"	95·7

Ber. für C₁₈H₃₆O — 94·6.

Für das Vorliegen des Oleinalkohols sprechen außer dem Siedepunkt die bei der Elementaranalyse und Jodzahl gewonnenen Werte. Die Molekulargewichtsbestimmung läßt das Vorliegen geringer Mengen zweiwertigen Alkohols, der sich durch Destillation nicht abtrennen ließ, möglich erscheinen.

Acetat des Oleinalkoholes C₂₀H₃₈O₂.

Zur Herstellung des Acetates des Oleinalkoholes wurde im Sinne der von Benedikt und Ulzer gegebenen Arbeitsweise²² verfahren. Aus 20 g Oleinalkohol wurden 23 g des Acetates erhalten, welche bei 215°—218° und 12 mm destillierten. (Ausbeute 99% der Theorie.) Das Acetat ist eine farblose, ölige Flüssigkeit.

Acetylzahl.

4·2839 g	Substanz	verbrauchen	14·15 cm ³	1 n. KOH	entspricht	0·7939 mg	KOH
4·2677 g	"	"	14·25 cm ³	1 n. KOH	entspricht	0·7995 mg	KOH

Gef.: 14·21, 14·36 % Acetyl.

Ber. für C₁₈H₃₆O (CH₃CO): 13·86 % Acetyl.

Hydrierungen mit Platinmohr nach Willstätter.

Die im folgenden beschriebenen Hydrierungen wurden in der von Willstätter²³ empfohlenen Apparatur in einem zirka 100 cm³ fassenden Schüttelkolben mit Schliffstopfen am Tubus ausgeführt. Der Wasserstoff wurde einer Druckflasche entnommen und durch Kalilauge, Kaliumpermanganat und konzentrierte Schwefelsäure gewaschen.

Der als Katalysator benutzte Platinmohr, nach der Vorschrift von Löw, bzw. Willstätter²⁴ durch Reduktion einer salzsauren Platinichlorwasser-

²² M. VIII. 41.

²³ Willstätter und Mayer, B. 41, 1475.

²⁴ Ber. 23, 289; Ber. 45, 1472.

stoffsäurelösung mit 50% KOH und 33% Formaldehyd bereitet, zeigte für die Hydrierung der Doppelbindung eine gute Wirksamkeit. Als Lösungsmittel wurde Eisessig (Kahlbaum p. a.) nach einmaligem Ausfrieren verwendet.

Hydrierung des Oleinalkoholes $C_{18}H_{36}O$.

Zu der Hydrierung wurden 5.8 g frischdestillierten Alkoholes (K. P. 206°—207°, 9 mm) in 50 g Eisessig gelöst und mit 0.5 g Platinmohr in Wasserstoffatmosphäre bis zum Stillstand der Absorption geschüttelt. Die Eisessiglösung wurde von den im Laufe der Hydrierung abgeschiedenen Kristallen und dem Katalysator abgesaugt, mit Wasser versetzt und die ausgefällten Kristalle in Äther gelöst. Die am Filter verbliebenen Kristalle konnten mit Äther leicht vom Platin getrennt werden. Nach Abdampfen des Äthers aus den getrockneten, vereinigten ätherischen Lösungen verblieb ein öliger Rückstand, von dem 5.2 g bei 197°—201° (9 mm) destillierten. In der Vorlage erstarrte das Destillat zu farblosen, schuppigen Kristallen von F. P. 58.5°.

Die Hydrierung hat somit zu dem bereits von Krafft²⁵ beschriebenen Stearylalkohol (Octadecylalkohol) $C_{18}H_{38}O$ geführt, dessen Kochpunkt dort zu 210.5° bei 15 mm angegeben wird. Als F. P. geben Willstätter und Mayer²⁶ 57°—58°, Krafft „unter 59°“ an.

Hydrierung des Acetates $C_{18}H_{35}OOCCH_3$.

Zu der Hydrierung wurden 6.5 g frischdestillierten Acetates (K. P. 215°—218°, 12 mm) in 46 g Eisessig gelöst und mit 0.57 g Platin in Wasserstoffatmosphäre bis zum Stillstand der Absorption geschüttelt. Die Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes geschah wie beim Stearylalkohol.

Nach Abdampfen des Äthers aus der getrockneten Lösung verblieb ein öliger Rückstand, von dem nach zweimaligem Destillieren 4.4 g einer von 205°—208° siedenden Flüssigkeit übergingen (9 mm). In der Vorlage erstarrte das Destillat und gab den F. P. 34.5°.

0.1479 g Substanz	gaben 0.4152 g CO_2 ,	entspricht 76.57% C
0.1479 g	„	0.1701 g H_2O , „ 12.87% H
0.1357 g	„	0.3817 g CO_2 , „ 76.72% C
0.1357 g	„	0.1556 g H_2O , „ 12.83% H.

Ber. für $C_{20}H_{40}O_2$: 76.84% C, 12.91% H.

Acetylzahl.

4.9351 g Substanz verbrauchen 15.86 cm³ n. KOH.

Gef.: 13.82% Acetyl.

Ber. für $C_{20}H_{40}O_2$: 13.77% Acetyl.

Die Hydrierung hat zu dem von Krafft²⁷ hergestellten Octadecylacetat geführt. Dem von Krafft gegebenen Kochpunkt 222°—223°, 15 mm und F. P. zirka 31° stehen die von uns erhaltenen konstanten K. P. 205°—208°, 9 mm und F. P. 34.5° in ziemlich guter Übereinstimmung gegenüber.

²⁵ Ber. 17, 1628.

²⁶ l. c.

²⁷ Ber. 16, 1722.

Katalytische Hydrierung der Ricinolsäure.

5.9 g frischdestillierte Ricinolsäure (K. P. 230°—235°, 9 mm) wurden in 47 cm³ Eisessig gelöst und mit 0.55 g Platin in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Es wurden 724 cm³ Wasserstoff aufgenommen. Die Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes wurde in der gleichen Weise wie bei den früheren Versuchen ausgeführt. Bei der Destillation gingen 4.2 g einer von 220°—224° (10 mm) siedenden Substanz über, die in der Vorlage zu einer fettigen Kristallmasse erstarrte.

Äquivalentgewicht.

4.1513 g Substanz verbrauchen 14.52 cm³ 1 n. NaOH entsprechend 0.8147 mg KOH. Gef. 285.9.

Ber. für Stearinsäure C₁₈H₃₆O₂: 284.29.

Ber. für Oxystearinsäure, C₁₈H₃₆O₃: 300.29.

Der Wasserstoffverbrauch bei der Hydrierung und das Äquivalentgewicht lassen darauf schließen, daß im wesentlichen Stearinsäure vorliegt.

Zweiter Versuch.

Zur Hydrierung wurden 6.9 g Ricinolsäure in 40 g Eisessig gelöst und 0.596 g Platinmohr zugesetzt. Die Wasserstoffzufuhr wurde nach Aufnahme des für 2 Atome Wasserstoff berechneten Volumens unterbrochen und das Hydrierungsprodukt wie früher aufgearbeitet. Von dem trockenen, von Äther befreiten Rückstand destillierte die Hauptmenge bei 9 mm von 212—222°, ein geringerer Anteil eines nicht erstarrenden Öles ging bis 232° über. Die Hauptfraktion vom F. P. 52° wurde wiederholt aus einer für Stearinsäure unzureichenden Menge absoluten Alkohols fraktioniert umkristallisiert, um die etwa vorhandene leichter lösliche Oxystearinsäure²⁸ im Alkohol anzureichern. Vier so erhaltene Fraktionen hatten nach Abdampfen des Alkohols und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum-Exsikkator folgende Schmelzpunkte;

Fraktion	I. Hauptmenge	69°
"	II.	63° — 64°
"	III.	65° — 66°
"	IV.	61.5°.

Der Schmelzpunkt, der als Hauptmenge erhaltenen ersten Fraktion, sowie das bei der Destillation erhaltene ölige Destillat sprechen dafür, daß ein Gemisch von Stearinsäure und Ricinolsäure vorliegt. Kristalle von etwa als Zwischenprodukt entstandener Oxystearinsäure vom F. P. 78° wurden nicht beobachtet.

Hydrierung des Ricinolmethylesters.

Der Ricinolmethylester wurde nach den Angaben Grüns²⁹ dargestellt. Aus 104 g Ricinolsäure wurden 82 g reinen Esters vom K. P. (11 mm) 225—229° (Hg im Dampf) erhalten. Ausbeute 75% der Theorie.

²⁸ Hundert Teile gesättigte, alkoholische Lösung enthalten 13.24 Teile Oxystearinsäure. (Kasansky l. c.) 40 Teile absoluter Alkohol lösen einen Teil Stearinsäure.

²⁹ Grün und Woldenberg l. c.

Verseifungszahl des Esters.

Die Einwagen wurden mit je 25 cm^3 alkoholischer KOH (entspricht $23\cdot20\text{ cm}^3$ n. KOH) eine Stunde gekocht.

- I. $4\cdot1350\text{ g}$ Ester verbrauchen $13\cdot33\text{ cm}^3$ n. KOH, entspricht $747\cdot9\text{ mg}$ KOH
II. $2\cdot2867\text{ g}$ " " $7\cdot41\text{ cm}^3$ n. KOH, " $415\cdot8\text{ mg}$ KOH

Gefunden I $180\cdot9$.

" II $181\cdot9$.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_3$ $179\cdot7$.

Erster Versuch in absolut methylalkoholischer Lösung.

$6\cdot9\text{ g}$ frisch destillierter Ricinolsäuremethylester wurden in absolutem Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von $0\cdot5\text{ g}$ Platinmohr hydriert. Innerhalb 6 Stunden war das für die Hydrierung der Doppelbindung berechnete Volumen Wasserstoff (520 cm^3) aufgenommen, worauf die Hydrierung unterbrochen wurde. Bei der Fraktionierung des wie früher aufgearbeiteten Hydrierungsproduktes destillierte die Hauptmenge von 195 — 206° bei 10 mm als schwach gelbliches Öl, das in der Vorlage langsam erstarrte. Aus Äther umkristallisiert, hatte es den F. P. 37° .

Im Hinblick auf den für Stearinsäuremethylester mit 38° und für Oxystearinsäuremethylester von Grün und Woldenberg³⁰ mit 58° angegebenen Schmelzpunkt kann geschlossen werden, daß bei der Reaktion als Hauptmenge Stearinsäuremethylester entstanden war.

Zweiter Versuch in absolut ätherischer Lösung.

$6\cdot7\text{ g}$ frisch destillierter Ricinolsäuremethylester wurden mit $0\cdot55\text{ g}$ Platinmohr in absolut ätherischer Lösung hydriert. Die Wasserstoffzufuhr wurde nach Aufnahme von 720 cm^3 Wasserstoff statt der berechneten 525 cm^3 unterbrochen und das kristallisierte Hydrierungsprodukt aus Äther umkristallisiert.

Auch diesmal wurde Stearinsäuremethylester von F. P. $38\cdot5^\circ$ erhalten, während höher schmelzende Produkte nicht festgestellt werden konnten.

Dritter Versuch mit geringer Katalysatormenge in absolut ätherischer Lösung.

$6\cdot4\text{ g}$ frisch destillierter Ricinolsäuremethylester wurden in absolut ätherischer Lösung mit $0\cdot2\text{ g}$ Platinmohr unter Wasserstoffzufuhr geschüttelt. Da innerhalb einer Stunde nur 20 cm^3 Wasserstoff absorbiert wurden, setzen wir weitere $0\cdot07\text{ g}$ Platin zu. Auch dann konnte keine merkliche Wasserstoffaufnahme beobachtet werden. Auffallenderweise war also hier so gut wie keine Reduktion eingetreten, obwohl die Menge des Katalysators nicht allzusehr verschieden war. Es schien überhaupt bei den katalytischen Reduktionen eine gewisse minimale Menge des Katalysators notwendig zu sein.

Acetylprodukt des Ricinolsäuremethylesters.

Bei zahlreichen vergeblichen Versuchen, das reine Acetylderivat des Ricinolsäuremethylesters nach den Angaben Wal-

³⁰ Grün und Woldenberg l. c.

dens³¹ und nach den anderen üblichen Acetylierungsmethoden darzustellen, wurden stets Produkte mit sehr geringem Acetylgehalt gefunden. Schließlich wurde im wesentlichen nach Walden wie folgt verfahren:

Auf den Ricinolsäuremethylester wurde Acetylchlorid in dreifachem Überschuß im kochenden Wasserbad unter Rückflußkühlung bis zum Aufhören der HCl-Gasentwicklung (etwa 4 Stunden) einwirken gelassen. Nach dem Abkühlen wurde mit Chloroform verdünnt, mit Eiswasser versetzt, die Chloroformschicht bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms verbliebene Rückstand destillierte bei 10 mm von 224°—232° (Hg im Dampf), er wurde in zwei Fraktionen 224°—228° und 228°—230° aufgefangen.

Verseifungszahl.

Die Einwage wurde mit 25 cm³ alkoholischer Kalilauge (entspricht 23·2 cm³ n. KOH) eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und nach dem Abkühlen mit n. HCl (Phenolphthalein) zurücktitriert.

- I. Fraktion: 2·0803 g Substanz verbrauchen 10·2 cm³ n. KOH,
entspricht 572·3 mg KOH.
II. Fraktion: 2·4736 g Substanz verbrauchen 12·98 cm³ n. KOH,
entspricht 728·3 mg KOH.

Gef. Fraktion I: 275·1

" " II: 294·4.

Ber. für das Acetat des Ricinolsäuremethylesters C₂₁H₃₈O₄: 316·7.

Ein Vergleich der Verseifungszahl des Endproduktes der Acetylierung des Ricinolsäuremethylesters mit der für das Acetylprodukt dieses Esters berechneten Verseifungszahl ergibt, daß es in keinem Fall gelingt, die Acetylierung quantitativ zu leiten. Mit Rücksicht auf die engen Grenzen, innerhalb deren das jeweils erhaltene Produkt bei der sorgfältigen Vakuumdestillation mit annähernd gleichmäßiger Geschwindigkeit übergeht, scheint eine Trennung des unveränderten Esters von seinem Acetylprodukt auch durch wiederholte Destillation nicht möglich. So ist auch der Unterschied der von den einzelnen Fraktionen eines Versuches bestimmten Verseifungszahlen nicht bedeutend. Der höchste Anteil an Acetylprodukt konnte in den letzten Fraktionen der bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Ricinolsäuremethylester erhaltenen Produkte nachgewiesen werden. Aus der bestimmten Verseifungszahl 294·4 gegenüber der für Ricinolsäuremethylester mit 179·9, für sein Acetylprodukt mit 316·7 berechneten Verseifungszahl ergibt sich ein Gehalt an Acetylprodukt von 83·72%.

Aus den Angaben Waldens über die Herstellung des Acetylproduktes des Ricinolsäuremethylesters ist nicht zu entnehmen, mit welcher Ausbeute er das durch Destillation gereinigte Acetylprodukt, dessen Siedepunkt dort³² mit 260° (13 mm) bei

³¹ Walden l. c.

³² Walden l. c.

einer Destillation „über offenem Feuer“ bestimmt wurde, erhielt. Nach unseren Erfahrungen muß angenommen werden, daß das von Walden erhaltene Endprodukt nur durch wiederholte Fraktionierung einer großen Menge Rohproduktes gewonnen werden konnte. Der Siedepunkt der an Acetylprodukt reichsten Fraktion (82.72%) konnte von uns bei 228°—230° (Quecksilberfaden im Dampf) bei 10 mm Druck unter Anwendung eines Luftbades beobachtet werden.

Hydrierung des Acetylproduktes des Ricinolsäuremethylesters.

Zur Hydrierung wurden die bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Ricinolsäuremethylester erhaltenen Fraktionen mit einem Gehalt von 83.7%, bzw. 75.7% Acetylprodukt verwendet. Im zweiten Falle wurden 13 g (Verseifungszahl 283.4) in 40 cm³ Eisessig gelöst und nach Zusatz von 0.5 g Platinkatalysators bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme geschüttelt. In zwei Stunden wurden 1020 cm³ statt der berechneten 1090 cm³ absorbiert. Beim Versetzen der Eisessiglösung mit Wasser schied sich ein Öl aus, das in ätherischer Lösung über Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem vollständigen Vertreiben des Äthers wurde im Vakuum bei 17 mm destilliert. 11.5 g gingen von 239° bis 244° (Hg im Dampf) als wasserhelles, klares Öl über.

Verseifungszahl.

11.2949 g Substanz mit 75 cm³ alkoholischer Kalilauge (entspricht 75.84 cm³ n. KOH) eine Stunde gekocht und nach dem Erkalten mit n. HCl zurücktitriert.

Verbrauch an n. KOH 56.06 cm³ entspricht 3145.5 mg KOH.

Gef.: 278.5.

Ber. für das Acetat des Oxystearinsäuremethylesters C₂₁H₄₀O₄: 314.9.

Auch hier erschien es aussichtslos, durch wiederholte Fraktionierung das reine, bisher unbekannte Acetylprodukt des 12-Oxystearinsäuremethylesters zu erhalten. Das Vorliegen dieses Körpers kann jedoch mit Rücksicht auf das bekannte Ausgangsmaterial, die beobachtete Wasserstoffaufnahme und die, wie im folgenden beschrieben, aus ihm hergestellte Oxystearinsäure angenommen werden.

12-Oxystearinsäure.

Die nach der eben beschriebenen Verseifung mit 1 n. NaOH und Titration mit HCl erhaltene alkoholische Lösung wurde mit einem Überschuß von 2 n. HCl versetzt und von den reichlich ausgeschiedenen weißen Flocken abgesaugt. Zur Trennung der zu erwartenden geringen Mengen Stearinsäure von der in Hauptmenge zu gewärtigenden Oxystearinsäure wurde die fettigglänzende Kristallmasse aus absolutem Alkohol umkristallisiert,